№ 5. Rok I.

PRZEGLĄD CHEMICZNO-TECHNICZNY.

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE SPRAWOM PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I HANDLU PRZETWORAMI CHEMICZNEMI.

Wychodzi w Warszawie pod redakcją D-r. St. Weila, ze współudziałem D-r. A. J. Goldsobla i D-r. St. Tarczyńskiego.

Przemysł chemiczno-farmaceutyczny.

Fabrykacja przetworów farmaceutycznych jest jedną z najstarszych gałęzi przemysłu chemicznego. Pierwociny jej datują od czasu, gdy rozpoczęto wyosabniać czyste przetwory farmaceutyczne z surowców aptecznych; pierwszym tego rodzaju przetworem, wprowadzonym na rynek handlowy, była morfina, otrzymywana z opium, którą firma Mercka w Darmstacie wyrabia fabrycznie już od r. 1827. W roku następnym (1828) fabryka Jobsta w Stuttgardzie wprowadziła na rynek handlowy chininę, wydzieloną z kory chinowej i od tego czasu fabrykacja przetworów chemiczno farmaceutycznych popłynęła raźnem tempem.

Od wydzielania środków leczniczych z surowców aptecznych zwrócono się, w miarę rozwoju chemji, ku syntezie środków tych, i doniosłym krokiem na tem polu była nowa synteza kwasu salicylowego, dokonana przez Kolbego w r. 1874, która umożliwiła fabryczne otrzymywanie cennego przetworu tego, bez potrzeby uciekania się do wydzielania go z olejku gaulterjanowego. Po zainstalowaniu fabrycznej produkcji kwasu salicylowego, kolejno preparować poczęto najrozmaitsze środki chemiczno farmaceutyczne, i dziś produkcja ta dosięgła takiego rozwoju, jakim mało która z gałęzi przemysłu chemicznego poszczycić się może. Największego rozwoju przemysł ten doczekał się w Niemczech i to tak dalece, że obecnie Niemcy przodują światu całemu w tej dziedzinie; wywożą one wytwory swego przemysłu chemiczno-farmaceutycznego za granicę w tak znacznych ilościach, że przemysł ten uznano za jeden z ważniejszych przemysłów wywozowych państwa Niemieckiego.

Wysokość produkcji przetworów chemiczno farmaceutycznych w Niemczech i rozwój przemysłu tego, najlepiej nam zilustrują cyfry, dotyczące wywozu tych artykułów zagranicę.

Podczas gdy w r. 1885 wywieziono 22446 ton przetworów chemicznych, w r. 1890 zaś 29164 t., w roku 1895 wywóz przetworów tych wynosił już 49311 ton, w 1900—62002 t., w 1904 r.—89976 t., w roku zaś następnym, t. j. 1905—już 97394 ton.

Pierwsze miejsce wśród przetworów chemicznych zajmują tu tego rodzaju przetwory farmaceutyczne, jak alkaloidy, antypiryna, antyfebryna, chinina, kwas salicylowy, chloroform i tak zwane w taryfie celnej „przetwory specjalnie nie wyszczególnione“, do których zaliczyć należy tego rodzaju środki, jak: aspiryna, dermatol, tannalbina i t. p.

Przetworów chemiczno-farmaceutycznych wywieziono z Niemiec zagranicę w r. 1905 za 25,41 miljonów marek. 70% ogólnej produkcji kory chinowej przerabiają na chininę Niemcy; w r. 1905 wywieziono chininy z Niemiec za 4,307 miljonów marek, a w 1900, gdy cena chininy była wyższa, wywóz ten wynosił z górą 8 miljonów marek. Eksportują Niemcy przeważnie do Japonji, Rosji, Szwajcarji, Anglji i St. Zjed. Am. półn., importują się przetwory farmaceutyczne z Belgji, Holandji i Anglji. W r. 1890 wywiozły Niemcy zagranicę chininy, alkoloidów, kwasu salicylowego i chloroformu 591 ton, w 1905 zaś wywóz artykułów tych wzrósł do 1179 ton. Jednych tylko alkaloidów wywiozły Niemcy w r. 1905 za 8,524 miljonów marek. Jod muszą Niemcy do siebie sprowadzać (w r. 1905 sprowadzono do Niemiec jodu za 11,879 miljonów marek), i jod ten przerabiają na jodoform i t. p. Nie przeszkadza im to zresztą tegoż jodu znowu wywozić; w r. 1905 wywieziono za granicę jodu za 4,379 miljonów marek. Do Rosji prawie całkowite zapotrzebowanie jodu idzie z Niemiec.

Słowem, jak widzimy z tych kilku cyfr przytoczonych, przemysł chemiczno-farmaceutyczny rozwinął się w Niemczech potężnie i dziś znajduje się na poziomie, jakiego nie jeden kraj pozazdrościć im może.

Dla ilustracji słów powyższych przytoczę jeszcze jedną tabelkę, która nam rozwój przemysłu chemiczno-farmaceutycznego w Niemczech najlepiej uwidoczni.

Cyfry podane tu dotyczą w tonnach wywozu przetworów lekarskich z Niemiec za granicę.

	1885 r.	*1895 r.*	*1900 r.*	*1905 r.*
Kwas salicylowy	129	390	487	502
Chloroform	63	66	91	80
Towary apteczne	99	193	185	285
Chinina	—	159	185	140
Alkaloidy	10	69	36	46
Antypiryna	—	—	29	82
Antyfebryna	—	—	38	44
Kwas benzoesowy	11	52	169	203
Przetwory farmac.	—	—	2359	3497
Jod	34	23	29	27
Jodek potasu	—	128	138	170
Sole srebra	—	—	15	18

Zyski, osiągane przez przemysł chemiczno-farmaceutyczny w Niemczech, są znaczne. Jak pouczają nas wykazy, ujawnione przez towarzystwa akcyjne, fabryki, produkujące przetwory chemiczne wypłacały przeciętnie kilkanaście % dywidendy, (1885—12,81%; 1890—15,48%; 1900—12,47%), fabryki zaś barwników, których

znaczna część produkuje w dużych ilościach i przetwory farmaceutyczne, (naprz. Elberfeld, Hoechst, Act.Ges. f. Anilinfabrikation), wypłacają dywidendy przeciętnie z górą 20% (w 1890 r. przeciętnie—20,75%; 1895 r.—23,59%, 1900 r.—20,84%; 1903 r.—22,62%).

Ta wysoka dochodowość fabryk, wyrabiających przetwory chemiczno-farmaceutyczne spowodowaną jest różnymi względami, w pierwszej jednak linji wpływają na fakt ten ciągłe innowacje, i wytwarzania produktów nowych, pozbawionych konkurencji, na które naznacza się olbrzymią cenę, a których produkcja z roku na rok wzrasta. Tak naprz. przez cały czas trwania patentu, a więc przez lat kilkanaście sprzedawała fabryka barwników w Hoechst antypirynę po 120 mk. za kg., podczas gdy koszt własny produkcyi antypiryny wynosił wówczas zaledwie 20 marek.

Przyjrzyjmy się teraz, jakie czynniki na fakt rozwoju w Niemczech przemysłu chemiczno-farmaceutycznego się złożyły?

Państwo niewątpliwie opieką swą przemysł ten w Niemczech otacza; znalazło to między innemi wyraz naprzykład w fakcie skłonienia rządu rossyjskiego do zniżenia cła na te artykuły, które Niemcy w znacznych ilościach do Rosji wywożą. Gdy w 1903 r. Rosja ustaliła nową taryfę celną dla produktów, przywożonych do Rosji, stawka celna alkaloidów naprzykład zadecydowana została na 2 rb. od funta, na związki bizmutowe 20 rb. od puda i t. d. Wskutek interwencji wszakże Niemiec dla kofeiny, strychniny i chininy, zrobiono wyjątek z szeregu alkaloidów i ustalono cło na te artykuły 2 rb. od puda, a nie od funta; ten sam wyjątek zrobiono z pośród związków bizmutowych dla azotanu bizmutowego zasadowego, który cli się obecnie po 4 rb. od puda (a nie 20 rb., jak inne sole bizmuntowe); i t. d. Słowem obniżono znacznie cło na te właśnie artykuły, które Niemcy w znacznej ilości do Rossyi eksportują.

Kapitał jest w Niemczech tani, środki komunikacyjne są rozwinięte, stosunki handlowe są zdrowe, materjału surowego w wielu wypadkach jest pod dostatkiem. Niewątpliwie wszystkie te czynniki wpływają w znacznym stopniu na rozwój przemysłu wogóle, zdaje mi się wszakże, że w stosunku do przemysłu chemiczno-farmaceutycznego nie te czynniki odegrały tu rolę decydującą.

Jeżeli porównamy dochodowość poszczególnych gałęzi chemicznych, to okaże się, że najkorzystniejszemi są te właśnie gałęzie przemysłu chemiczno-farmaceutycznego, które obejmują t. zw. nowe środki lekarskie, t. j. które wprowadzają na rynek handlowy nowe przetwory, dotychczas bądź nie stosowane jeszcze, bądź nie znane zupełnie. Przemysł niemiecki tą gałęź przemysłu otacza szczególną opieką; poszczególne fabryki chemiczne mają u siebie cały sztab chemików i farmaceutów, których zadaniem jest opracowywanie nowych metod fabrykacyjnych różnych leków. W Badeńskiej fabryce sody i aniliny pracuje naprzykład 78 chemików, u Caselli w Frankfurcie pracuje ich 80, w Hoechst jest ich 129, w Tow. Akc. wyrobów anilinowych w Berlinie pracuje chemików 55 i t. d.

Potwierdzenie poglądu tego znajdujemy w rozwoju przemysłu chemiczno-farmaceutycznego innych krajów, naprz.: Anglji, Francji, Austrji, które pod względem drożyzny kapitału, pod względem środków komunikacyjnych, materjałów surowych i t. p. nie znajdują się w gorszych warunkach od Niemiec, niejeden zaś wzgląd sprzyja tam rozwojowi tej gałęzi przemysłu; kraje te wszakże nie zwróciły tak bacznej, jak Niemcy, uwagi na ścisłą łączność, jaka zachodzi między nauką a przemysłem i wskutek tego nie osiągnęły one tej wszechstronności i tej potęgi rozwoju swego przemysłu organicznego, co Niemcy.

Jest to moment bardzo ważny przy roztrząsaniu ewentualnej możebności wytworzenia przemysłu chemiczno-farmaceutycznego na ziemiach polskich i pod tym kątem widzenia na sprawę tę patrzeć, zdaniem mojem, należy.

Gdy teraz, po rozejrzeniu się w istocie przemysłu chemiczno-farmaceutycznego w Niemczech, zastanowimy się nad sprawą swojskiego przemysłu w tej gałęzi wytwórczości, to zadać sobie musimy przedewszystkiem pytanie, czy warunki nasze pozwalają marzyć o wytworzeniu u nas fabrykacji przetworów chemiczno-farmaceutycznych, czy też możliwość ta na gruncie naszym jest wykluczoną?

W odpowiedzi na w ten sposób postawione pytanie, przytoczę kilka danych, dotyczących przemysłu chemiczno-farmaceutycznego w Szwajcarji, a to w zestawieniu z warunkami, z jakimi nasz przemysł liczyć by się musiał.

Szwajcarja, tak samo, jak Polska, materjałów surowych do wyrobu przetworów chemiczno-farmaceutycznych tak dobrze, jak nie posiada zupełnie. Pod pewnym względem nawet posiada ona warunki dla rozwoju przemysłu takiego mniej dogodne, niż Polska, nie posiada bowiem węgla, robocizna jest droższa, produkcja może być obliczoną tylko na eksport, teren jest droższy, choć za to kapitał jest tańszy. Musi przeto Szwajcarja, tak samo jak musiał by to czynić nasz przemysł, sprowadzać surowiec do przeróbki u siebie z zagranicy. (Zresztą i Niemcy też znaczną ilość surowca swego sprowadzają z zagranicy). Pomimo to wszakże przemysł chemiczno-farmaceutyczny doczekał się w Szwajcarji względnego rozwoju i dziś wyroby przemysłu tego znaleźć można we wszystkich częściach kuli ziemskiej. Przemysł ten zapoczątkowany w 1852 r. przez D-ra Spillera, szybko posunął się naprzód, a od czasu założenia fabryki D-ra Siegfrieda w Zofingen (1873) zwrócił się ku nowszym zdobyczom wiedzy; dziś widzimy w Szwajcarji tego rodzaju fabryki, jak Hoffmann, La Roche w Bazylei, Tow. przemysłu chemicznego w Bazylei, fabryka w Brugg, w Burgdorf, w Attisholtz, D-ra Oestereichera w Rapperswilu, D-ra Siegfrieda w Zofingen i t. d.

Zachodzi więc pytanie, czy warunki celne nie sprzyjają w znaczniejszym stopniu rozwojowi przemysłu chemiczno farmaceutycznego w Szwajcarji?

Kilka cyfr nam tę sprawę wyjaśni.

Tego rodzaju gotowe produkty, jak alkaloidy, dermatol, antypiryna, jodoform, chloroform, chloral, walidol i t. p. opłacają w Szwajcarji cło 10 franków od 100 kg., a więc cło niezmiernie nizkie. Opium (surowy materjał do produkcji morfiny i t. p.) opłaca też 10 fr. od 100 kg. Mentol płaci 8 fr. (surowy materjał do wyrobu walidolu), benzol, naftalina i t. p. płacą 30 centym., anilina 60 centym., kory i korzenie 50 centym. od 100 kg., kwas salicylowy, rezorcyna, fenetydyna 60 centymów, tanina i kwas galasowy 1 fr., albumina 2 franki od 100 kg., jodek potasu, bromek sodowy 1 fr., kwas siarkowy i kwas solny 30 centym. od 100 kg.; srebro, rtęć, ołów i t. p. są wolne od cła.

Jak widzimy więc, coprawda niektóre materjały surowe, stosowane do wyrobu przetworów chemiczno-farmaceutycznych, opłacają w Szwajcarji bardzo nizkie cło, inne zaś nie płacą go zupełnie, są wszakże i takie (mentol, opium), które opłacają cło względnie wysokie, co wszakże nie stoi bynajmniej na przeszkodzie, że z produktów tych wyrabiają w Szwajcarji przetwory, które

następnie w dużych ilościach wywożone zostają w najrozmaitsze strony.

Lecz na ogół cło od materjałów surowych jest bardzo nizkie; tak naprz. fenetydyna—surowy materjał do wyrobu fenacetyny, lub kwas salicylowy — surowy materjał do wyrobu aspiryny płaci wszystkiego 60 ct. od 100 kg. Lecz z drugiej strony i gotowe produkty: aspiryna i fenacetyna nie są chronione cłem od konkurencji zagranicznej, cło bowiem wynosi 10 fr. od 100 kg., czyli 10 ct. od kilogr. Odliczywszy zaś cło, które ewentualnie przemysł szwajcarski musiałby opłacać za kwas salicylowy, lub fenetydynę, otrzymamy mniej więcej 8 ct. od kilogr. różnicy cła na korzyść produkcji miejscowej, co w stosunku do ceny aspiryny i fenacetyny wyniesie w pierwszym przypadku około $1^1/_2\%$, w drugim zaś $^1/_2\%$ wartości towaru gotowego. Widzimy więc, że korzyść na cle nie jest znaczna i zupełnie może nie być braną pod uwagę. Za to przemysł szwajcarski znajduje się wskutek niskich ceł na materjały surowe w tych samych niemal warunkach, jak gdyby fabryki te nie istniały w Szwajcarji, lecz w Niemczech.

Do konkurencji więc z przemysłem niemieckim występować może Szwajcarja, licząc tylko na swoją przedsiębiorczość, dzielność i inteligencję. Po pierwszych też próbach fabrykowania przetworów, gdzieindziej już wyrabianych, Szwajcarja coraz bardziej się zwraca ku przetworom nowym, u siebie wynalezionym, słusznie rozumując, że na tej drodze najszybciej, a bodaj i jedynie dobić się można pewnych korzystniejszych dla siebie rezultatów. Pojawiły się więc różne, wynalezione w Szwajcarji airole, fytiny, salenale, syrgole i t p. Szwajcarja również znalazła pod nogami, jak Niemcy, właściwy grunt, gdy ściśle sprzęgła z sobą naukę i przemysł chemiczny, i gdy rozwój przemysłu tego na rozwoju nauki oparła.

Królestwo Polskie znajduje się pod względem celnym na ogół w mniej korzystnych warunkach, albowiem materjały surowe obłożone są tak wysokiem cłem, że o konkurowaniu na rynku wszechświatowym większością przetworów chemiczno-farmaceutycznych i mowy być nie może.

Z drugiej strony i produkty gotowe obłożone są u nas cłem wysokiem, produkcya przeto na rynek wewnętrzny, który nie jest tak małym ze względu na możność bezcelnego eksportu do Rossji, staje się w niektórych przypadkach możliwą, choć na podstawie tylko cła kalkulowana,—nie nadzwyczajnie korzystną.

Tak naprz. fenol nieoczyszczony płaci 30 kop. od puda, fenol oczyszczony 3.60 rb., kwas salicylowy zaś 11 rb. od puda. Kamień winny płaci 90 kop., kwas winny zaś 8 rb. od puda; srebro nie płaci cła, sole srebra płacą cło 12 rb. od puda; jod płaci 3.60 rb., jodek potasu 10 rb. od puda; bizmut płaci 5 rb. od puda, organiczne sole bizmutu płacą 20 rb. od puda, azotan bizmutu zaś rb. 4; fenetydyna płaci 4 rb. od puda (to samo i anilina), zaś fenacetyna płaci 8 rb. od puda, itd.

Widzimy więc, że istnieją różne przetwory, których różnica cła między materjałem surowym, a produktem gotowym jest dosyć znaczną a w każdym razie o wiele wyższą, niż to ma miejsce w Szwajcarji. Z drugiej wszakże strony istnieją i produkty, które opłacają o wiele niższe cło, niż materjał niezbędny do ich wyrobu. Tak naprz. aspiryna płaci wszystkiego 4 rb. od puda, podczas gdy kwas salicylowy opłaca cło 11 rb. od puda; tanalbina płaci również 4 rb., podczas gdy za taninę trzeba płacić 7.50 rb. od puda; antyfebryna opłaca 4 rb., podczas gdy za anilinę płacimy 4 rb., a za kwas octowy 6.60 rb. od puda i t. d. Słowem cały szereg produktów tak jest cłem unieruchomionych, że o podjęciu fabrykacji ich na podstawie obrachowań na różnicę cła, nie może być zupełnie mowy.

Mojem zdaniem w warunkach naszych może być mowa o następujących gałęziach przemysłu chemiczno-farmaceutycznego:

Znaczną część znanych już przetworów farmaceutycznych fabrykować u nas by się opłacało, choć niektóre z nich nie przynosiłyby zbyt obfitych zysków. A więc azotan srebra, sole bizmutowe, fenacetynę, antypirynę, alkaloidy, jodki, organiczne przetwory jodowe, kwasy: salicylowy, galasowy, benzoesowy i t. p. można by u nas z mniejszym lub większym zarobkiem produkować. Dalej sole czyste, przetwory t. zw. patentowane najróżnorodniejsze i t. p.; przetworów tych przywozi się do Rosji tak znaczną ilość, że obliczając tylko na konsumcję rosyjską przemysł nasz miałby dosyć do roboty.

Zdaje mi się jednak, że musielibyśmy również najważniejszą zwrócić uwagę na tę dziedzinę, na którą główny nacisk kładą Niemcy, a w ostatnich czasach i Szwajcarja, t. j. na wytwór nowych leków, u nas obmyślanych, u nas opracowanych i u nas zbadanych.

Wiemy o tem, że zagranica zalewa nas rok rocznie powodzią środków takich, często o wątpliwej użyteczności, które z uwagi na silną reklamę znajdują u nas chętnych nabyców. Takie i temu podobne przetwory moglibyśmy i u siebie produkować i te byłyby podwaliną, na której z czasem wznieść by się mógł rodzimy gmach przemysłu chemiczno-farmaceutycznego.

dr. St. Weil.

Otrzymywanie i zastosowanie ozonu.

Odkryty w r. 1840 przez Schönbein'a ozon jest, jak wiadomo, allotropową odmianą tlenu i odróżnia się od tlenu tem, że cząsteczka jego składa się nie z 2, lecz z 3 atomów tlenu. W zwykłej temperaturze jest to gaz, który w większych stężeniach wykazuje zabarwienie ciemno-niebieskie i może być, stosując oziębienie ciekłym powietrzem, skroplony na ciecz o barwie ciemno-niebieskiej, prawie czarnej. Ciecz ta wrze w—120°C i pod zwykłem ciśnieniem. Ozon rozkłada się sam z siebie, a szybkość tego rozkładu jest zależna od stężenia i temperatury, tak np. ozon silnie rozcieńczony powietrzem rozkłada się w temp. około 16°C, pomału, w 200° dość szybko, a w 1000° natychmiast; czysty ozon gazowy z łatwością wybucha, ciekły natomiast nie, o ile nie znajdzie się w zetknięciu z ciałami organicznemi lub sproszkowanemi. Ozon w zetknięciu z ciałami utleniającemi się ma własność oddawania jednego z trzech atomów tlenu, przechodząc przytem w zwykły tlen o cząsteczce dwuatomowej. Ozon jest nadzwyczajnie gwałtownym środkiem utleniającym i posiada, wobec innych w chemji technicznej stosowanych, jako środki utleniające, ciał, jak np. nadmanganian, chloran, kwas chromowy, wapno chlorowane itd., tę wyższość, że nie pozostawia po oddaniu swego tlenu żadnych soli stałych t. j. żadnych szkodliwych i zawadzających produktów rozkładu ciała utleniającego.

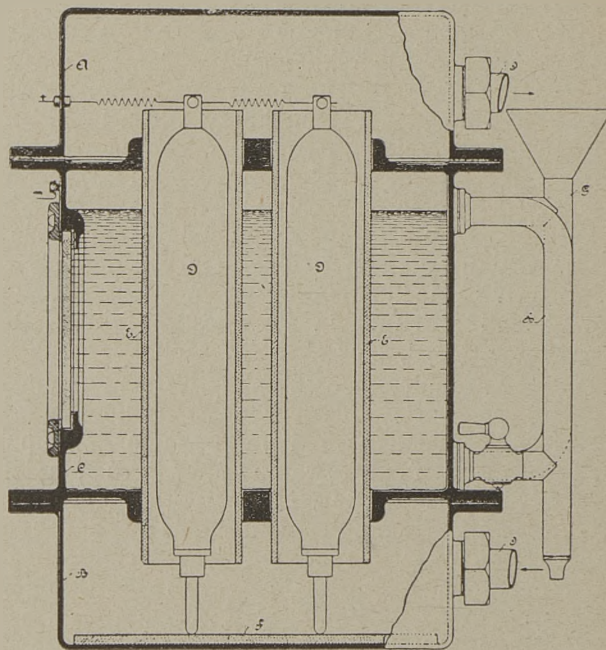
Otrzymywanie ozonu uskutecznia się rozmaitemi metodami, jako to: chemicznemi, elektrolitycznemi, termicznemi, fotochemicznemi i elektrycznemi. Metody chemiczne polegają na utlenianiu pewnych pierwiastków, jak np. fosfór, lub reakcji pewnych związków z kwasami, jak np. nadmanganian potasu albo nadtlenek baru i kwas siarkowy. Metody elektrolityczne znajdują swój wyraz w elektrolizie rozc. kwasu siarkowego, używając prądu o wysokiej gęstości na anodzie; metody termiczne—w pewnego rodzaju rozszczepieniu części tlenu powietrza, przeprowadzając strumień powietrza z pewną szybkością obok silnie nagrzanych elektrycznie półprzewodników, jak np. pręt Nernst'a i t. p. Metody fotochemiczne polegają na naświetlaniu powietrza światłem pozafioletowem, otrzymywanem z lamp rtęciowych kwarcowych; wreszcie metody elektryczne stosują wyładowania prądów o wysokiem napięciu między odpowiednimi biegunami.

Ze wszystkich powyżej wyszczególnionych metod obecnie jedynie tylko ostatnia—wyładowania prądów wysokiego napięcia—ma zastosowanie do celów technicznych; metoda ta polega na tem, że między dwoma biegunami źródła elektryczności o wysokiem napięciu, oddzielonemi nieprzewodnikiem, jak np. szkło, mika, następuje tak zwane ciche wyładowanie, wytwarzające ozon.

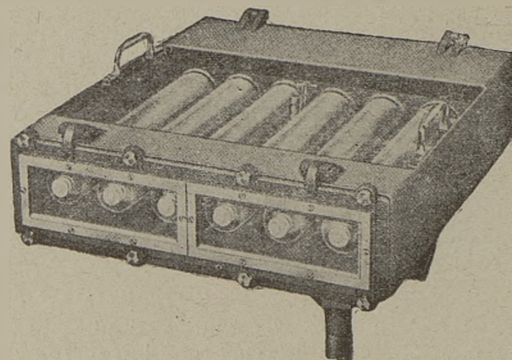
Pierwszym przyrządem tego rodzaju był ozonizator, skonstruowany przez Wernera von Siemens'a w r. 1857. Jest on pierwowzorem dla wszystkich późniejszych ozonizatorów i składa się w najprostszej postaci z dwu rur szklanych, wpuszczonych jedna w drugą; obie rury, zewnętrzna na zewnętrznej ściance, wewnętrzna na wewnętrznej—są obłożone okładkami staniolowemi; okładki te są połączone drutami z biegunami cewki indukcyjnej. Przez przestrzeń wolną o przekroju pierścieniowym między rurami wprowadza się jednym otworem strumień tlenu, względnie powietrza, który wraz z utworzonym ozonem, podczas cichego wyładowania przy napięciu 10000—20000 *V* na biegunach staniolowych, uchodzi innym otworem. Zmodyfikowanym ozonizatorem Siemens'a jest ozonizator Siemens'a—Berthelot'a; różnica polegą na tem, że zamiast okładek staniolowych stosuje się zwykłą lub zakwaszoną wodę, jako bieguny, w ten sposób, że zewnętrzna rura zanurzona jest w naczyniu z wodą i wnętrze wewnętrznej rury jest wypełnione wodą po brzegi; w wodę, znajdującą się w naczyniu, zanurza się jeden biegun, w wodę, wypełniającą wewnętrzną rurę drugi biegun źródła wysokiego napięcia.

Rury takie, złączone razem w liczbie 15—20 sztuk, dają typ ozonizatora bardzo zręcznego i rozpowszechnionego do celów laboratoryjnych i naukowych; jest on jednocześnie wzorem, według którego budowane są czynne obecnie ozonizatory techniczne, różniące się zaledwie w budowie swej kształtem i materjałem elektrod. Z bardziej znanych konstrukcji wymienić należy ozonizatory techniczne Siemens'a—Halske'go, Tindal'a de Frise'a, dr. Marius'a Otto, Abrahama—Marmier'a i Leona Gérard'a.

Ozonizator techniczny Siemens'a Halske'go (rys. 1). składa się ze skrzyni z żelaza lanego z 6 lub 8 rurami, wytwarzającemi ozon; bieguny zewnętrzne rur, chłodzone wodą, są ze szkła, wewnętrzne zaś w postaci cylindrów z glinu. Środkowa część skrzyni mieści rury i wodę, dolna i górna, doskonale uszczelnione, służą do wprowadzania powietrza i do wyprowadzania ozonu. Cała skrzynia wraz z wodą i cylindrami szklanemi połączona jest jednym biegunem, który mając połączenie z ziemią, nie przedstawia niebezpieczeństwa dotknięcia się podczas działania aparatu; drugi nie połączony biegun, doskonale izolowany, wprowadzony jest do wnętrza skrzyni. Średnich wymiarów ozonizator, zużywający około $1/2$ kilowat., pracuje przy napięciu 8000—10000 *V*. Aparaty tego typu stosowane są na wielką skalę do oczyszczania wody w urządzeniach wielkich miast.



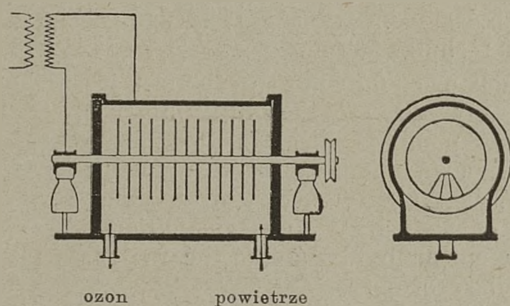
rys. 1. Przekrój Ozonizatora Siemensa i Halskego.



Ozonizator Siemensa i Halskego, wygląd zewnętrzny. (rys. 2).

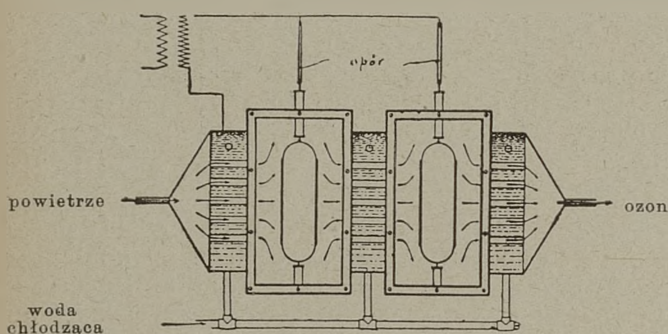
Ozonizator dr. Marius'a Otto składa się ze stojącego cylindra żelaznego i ze znajdującej się we wnętrzu cylindra obracającej się osi metalowej, do której jest przymocowana pewna ilość krążków z glinu (rys. 3). Wyładowanie elektryczne następuje między cylindrem żelaznym, który jest jednym biegunem, a zwróconemi ku cylindrowi powierzchniami obracających się krążków, które wraz z osią połączone są z drugim biegunem. Napięcie elektryczne w pracującym aparacie wynosi około 20000 *V*. Podobnym do przyrządu dr. Otto jest ozonizator systemu Tindal'a de Frise'a, gdyż pracuje bez izolatora i z wyładowaniem między biegunami metalowymi; jest on właściwie połączeniem dwuch konstrukcji: konstrukcji ozonizatora systemu Tindal'a z konstrukcją de Frise'a. Cylinder żelazny służy tu za jeden biegun, podczas gdy umieszczone prostopadle do podłużnej osi cylindra krążki z glinu tworzą drugi biegun. Krążki umocowane są w pokrywie szklanej cylindra, przez co są doskonale izolowane. Aby zapobiedz

jednostronnym wyładowaniom lub krótkiemu spięciu zastosowane są tu wielkie opory pod postacią naczyń z gliceryną i t. p. na zewnątrz przyrządu. Napięcie pracującego przyrządu wynosi 15000—20000 *V*.



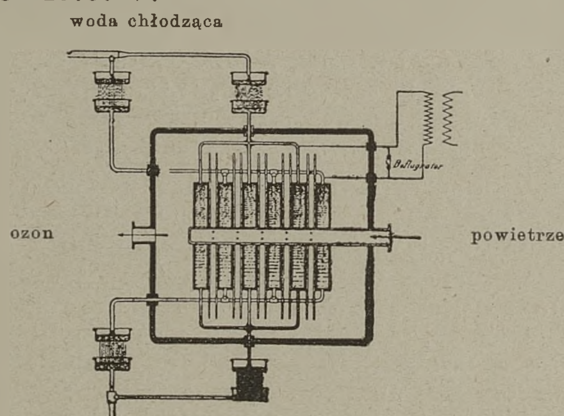
Ozonizator systemu Otto. (rys. 3).

W ozonizatorze systemu Abraham'a-Marmier'a elektrodami są wielkie płyty szklane (powierzchni 1 m²), chłodzone wodą, umieszczone w szczelnie zam-



Ozonizator systemu Tindala. (rys. 4).

kniętej skrzyni, prostopadle do jej dna; aby zapobiedz krótkiemu spięciu stosowane są specjalne chłodnice metalowe skrapiane wodą (rys. 5). Aparat pracuje o napięciu 15—20000 *V*.



Ozonizator systemu Abrahama Marmiera. (rys. 5).

Ozonizator L. Gérard'a zbudowany jest według typu ozonizatorów Berthelot'a—Siemens'a; składa się on z cylindra z blachy cynkowej, w którem umieszczone są 2 cylindry szklane, wyłożone cynfolią i zanurzone w oliwie, jako cieczy chłodzącej i izolującej. Typ większy tego systemu, składający się zwykle z 10 cylindrów szklanych, umieszczonych w wypełnionej oliwą skrzyni pracuje prądem o napięciu 10—20000 *V*.

We wszystkich powyżej opisanych ozonizatorach technicznych powietrze zewnątrz wprowadza się do przyrządu bądź ssaniem, bądź wpychaniem. Wydajność ozonu, jaką można osiągnąć w istniejących przyrządach, zależną jest od rodzaju wyładowania elektrycznego, od suchości i szybkości przepływu powietrza lub tlenu, oraz od temperatury, panującej w przestrzeni wyładowań elektrycznych; naogół ozonizatory techniczne dają, używając powietrza suchego, przy stężeniach ozonu *) 1 do 2 najwyżej 60—40 g. ozonu na kilowatt-godzinę. Stosując zamiast powietrza czysty tlen, wydajność ozonu wzrasta trzykrotnie, tak że w praktyce dla stężeń powyżej podanych wypadałoby na kilowatt-godzinę 180—120 g. ozonu.

Według równania termochemicznego: $2O_3 = 3O_2 +$ 68200 cal. zakładając przytem, że reakcja ma przebieg odwracalny, wypadałoby na 1 kilowat godzinę przy teoretycznej najwyższej wydajności 1,2 kg. ozonu; jednakże jak widzimy z cyfr, otrzymywanych w praktyce, techniczne aparaty ozonizacyjne dosięgają zaledwie około 4—5% przy użyciu powietrza i 12—15% przy tlenie swej wydajności teoretycznej.

W przestrzeni wyładowań elektrycznych ozonizatora zachodzą dwa rozmaite procesy, a mianowicie: wytwarzanie się ozonu i rozkład jego pod wpływem prądu, przyczem za prąd działający uważać należy tylko ten prąd, który przechodzi przez powietrze, a nie prąd, służący do ładowania elektrod, jako powierzchni kondensatorów.

Prąd ten nie podlega prawu Faraday'a, lecz wytwarza znacznie więcej ozonu, aniżeli miałoby to miejsce przy elektrolitycznem działaniu prądu. Rozkładające działanie prądu wzrasta tym więcej, im wyższe jest stężenie ozonu w przestrzeni wyładowań elektrycznych, to znaczy, im mniejsza jest szybkość przepływu powietrza przez rurę ozonizującą; odpowiednio do tego zmniejsza się zatem wydajność ozonu. Wynika stąd, że otrzymywanie ozonu o dowolnem stężeniu z pomocą cichych wyładowań elektrycznych jest niemożliwe, gdyż istnieć musi pewne określone ściśle stężenie, w którem wytwarzające i rozkładające ozon działania wyładowań zrównoważą się i wydajność wówczas równa będzie zeru.

Z tych samych racji wszelkie dane, dotyczące wydajności ozonu, powinny być zawsze podawane z oznaczeniem stężenia, gdyż w przeciwnym razie, jak to często w literaturze technicznej spotkać można, dane te odnoszą się tylko do wydajności maksymalnej, t. j. do ozonu o tak małem stężeniu, że nie posiada on, wskutek swego rozcieńczenia, prawie żadnego praktycznego znaczenia dla procesów utleniania w wielkim przemyśle chemicznym lub technice wodnej. Stężenie ozonu do celów technicznych wynosić winno najmniej 1—2. Koszt otrzymywania ozonu z pomocą prądu elektrycznego przedstawia się, jak następuje: do wytworzenia 1 kg. ozonu o stężeniu 1—2 z powietrza potrzeba 17—25 kilowat-godzin, względnie 23—34 koni-godzin; licząc konia-godzinę przeciętnie po 1½ kop., koszt. 1 kg. ozonu o powyższem stężeniu wyniesie 35—50 kop., biorąc tylko pod uwagę samą siłę. Łącznie z innymi kosztami, jak amortyzacja i oprocentowanie instalacji cena wypadnie około 60—85 kop. za 1 kg. ozonu. Stosując czysty tlen, siła, z uwagi potrójnej wydajności ozonu, redukuje się do 8—12 koni-godzin, wskutek czego koszt 1 kg. ozonu, licząc tylko samą siłę roboczą, wyniesie 12—18 kop.; do ceny tej należy jeszcze dołączyć koszta otrzymywania tlenu. Rzecz prosta, że jeżeli instalacja posiłkuje się siłą wodną, cena kalkulacyjna 1 kg. ozonu odpowiednio redukuje się.

*) pod stężeniem ozonu rozumieć należy ilość gramów ozonu w m.³ powietrza lub tlenu.

Porównywując cenę powyższą z ceną 1 kg. czynnego tlenu w stosowanych obecnie w technice chemicznej środkach utleniających, wypadnie cena 1 kg.:

1. w dwutlenku wodoru. H_2O_2. 10%, licząc 25 mk. za 100 kg. rb. 2,40
2. w podchlorynie wapniowym, $Ca(OCl)_2$ 31%, licząc 12 mk. za 100 kg. „ 0,42
3. w chloranie potasowym, $KClO_3$, licząc 37 mk. za 100 kg. „ 0,73
4. w chlorze gazowym, Cl, w butlach. licząc 0,5 mk. za 1 kg. „ 1,06
5. w kwasie azotowym, HNO^3, 36°,— 24 mk. za 100 kg. „ 1,73
6. w dwuchromianie potasu, $K_2Cr_2O_7$,— 112 mk. za 100 kg. „ 2,93
7. w nadmanganianie potasu, $KMnO_4$— 30—70 mk. za 100 kg. „ 0,48—0,96

Ceny powyższe nie mogą być porównywane wprost z cenami ozonu, ponieważ między działaniem utleniającem powyższych ciał, a utlenianiem ozonem istnieją pewne różnice; w każdym razie cena ozonu, zwłaszcza wobec nowoczesnych urządzeń wyzyskiwania siły, nie stoi na przeszkodzie do wprowadzenia ozonu na szerszą skalę do techniki chemicznej.

Jeżeli ozon dotychczas nie jest jeszcze dostatecznie używany do procesów utleniających, to należy to przypisać, pomijając koszt zbyt znaczny otrzymywania ozonu w pewnych poszczególnych wypadkach, jedynie trudności zetknięcia gazowego zwykle bardzo rozcieńczonego ozonu z ciałem płynnem utlenianem w ten sposób, aby można było zużytkować racjonalnie i bez straty całą ilość ozonu.

(*dok. n.*). Dr. *St. Tarczyński.*

Przemysł nadboranów, nadsiarczanów i nadwęglanów.

Przemysł soli, wymienionych w nagłówku, w ostatnich czasach wszedł w okres intensywnego rozwoju. Wskutek tego zamierzamy tutaj rozpatrzyć ważniejsze metody, fabrykacji tych soli.

Zaczniemy od nadboranów. Do niedawna w przemyśle nadboranów głównie panowała metoda czysto chemiczna, podczas gdy nadsiarczany i nadwęglany powszechnie przygotowywano elektrochemicznie.

I. Nadborany.

1. Na drodze czysto chemicznej G. F. Jaubert przyrządza nadboran sodu, wlewając do 2 litrów zimnej wody mieszaninę 248 g. kwasu borowego, $B(OH)_3$ i 78 g. nadtlenku sodowego, Na_2O_2; z początku otrzymujemy roztwór czysty, po niejakiem czasie sól zaczyna się wykrystalizowywać. Kryształy, wysuszone naprzód na powietrzu, następnie w 50° C. odpowiadają wzorowi $Na_2B_2O_8+10H_2O$. Roztwór wodny tej soli posiada własności wody utlenionej, sama sól nosi nazwę nadboraksu; rozpuszczona i ponownie przekrystalizowana daje kryształy o wzorze $NaBO_3+4H_2O$, właściwy nadboran sodowy. Tenże nadboran można otrzymać, wiążąc połowę sodu w nadboraksie za pomocą kwasu mineralnego. Nadboran odznacza się względną trwałością.. Roztwór jego ulega nieznacznie rozkładowi w 50° — 60° C., natomiast raptownie rozpada się w 100° C.; wykazuje własności wody utlenionej, którą, traktowany kwasem siarkowym, wywiązuje obficie.

Podług patentów niemieckich 193722 i 350388 najpierw z roztworu nadtlenku sodowego lub tegoż związku, zawieszonego w wodzie, przez traktowanie dwutlenkiem węgla lub węglanem alkalicznym, przygotowuje się nadwęglan, a dopiero z roztworu tego nadwęglanu, wprowadzając doń boran alkaliczny w stosunku ciężarów cząsteczkowych, mamy strącić osad nadboranu, wydajność jest podobno teoretyczna. Melikow i Pisarewskij przyrządzają nadboran sodowy przez rozpuszczanie boraksu w 3,5%-ym ługu sodowym i następne dodawanie 3% wody utlenionej, energicznie skłócając roztwory.

Nadboran potasu przygotowali Cirsewald i Wołokitin w następujący sposób w postaci dwuch soli o wzorze $2KBO_3,H_2O$ i $2KBO_3,H_2O_2$. Pierwszą sól przyrządza się, dodając 1.02 cm³ H_2O_2 do 100 cm³ roztworu wodnego 75% metaboranu, KBO_2, przy ciągłem oziębianiu roztworu; po przefiltrowaniu strąca się za pomocą alkoholu metylowego, przemywa wodą, studzoną do 0° i suszy na powietrzu. Otrzymuje się subtelny biały proszek, rozpuszczalny w wodzie w 0° w stosunku 1.75%, a w 15° w stosunku 2,25%. Roztwór wodny, nietrwały, raptownie wydziela tlen. Drugą sól można otrzymać, traktując 32,21 g metaboranu w 75%-ym roztworze wodnym 50 gr. wody utlenionej 30%.

Większa część soli wypada wprost z roztworu na zimno, resztę strąca się alkoholem metylowym. Sól ta również jest proszkiem białym, bardziej obfitującym w tlen, niż pierwsza; natomiast trudniej od tamtej rozpuszcza się w wodzie. J. Bruhat i H. Dubois badali własności tych nadboranów. W roztworze obojętnym lub alkalicznym nadboran, będący w nadmiarze w zetnięciu z wodą wydziela tlen w miarę rozpuszczania się; dwutlenek manganu z takiego roztworu wywiązuje również tlen, kwas siarkowy daje H_2O_2, który rozkłada się, wytwarzając przy tym ozon; w zetknięciu z tlenkami niższymi nadborany przeprowadzają je w wyższy stopień utlenienia.

Omawiane nadborany z niektóremi solami dają drogą reakcji wymiennej nowe nadborany. Z amoniakiem otrzymuje się związek NH_4BO_3,H_2O, z roztworu $K_2B_4O_7$ przez strącanie alkoholem osadza się sól $KB_2O_5.2H_2O$; sól ta w próżni traci 1 cząstęczkę wody.

J. Bruhat i H. Dubois oprócz powyższych reakcji stwierdzili wogóle rozkład nadboranów pod wpływem fermentów, jak reduktaza, oksydaza.

2. Metoda elektrochemiczna przyrządzania nadboranów nie jest wolna od licznych kontrowersów. Wspomniani Bruhart i Dubois sądzą, że elektroliza ortoboranu sodu prowadzi do wytworzenia się $NaBO_3.4H_2O$, identycznego z otrzymywanym z roztworu ortoboranu przez H_2O_2. Constam i Bennett, który na zasadzie badań termo-chemicznych stwierdzili, że kwas nadborowy musi być kwasem bardzo słabym, przypuszczali, że podczas elektrolizy wytwarza się jedynie nadtlenek wodoru, przy tym w ilości niedostatecznej dla zamiany ortoboranów na nadborany. Przeciwnie A. Pouzenc w szeregu eksperymentów stwierdza powstawanie w elektrolizie ortoboranów potasu lub sodu, osadu bardzo charakterystycznego dla nadboranu, ale osad szybko znika, jeśli go nie usunąć ze sfery działania prądu; dla tego niezbędnym warunkiem pomyślnej elektrolizy jest szybki obieg elektrolitu, pospieszne odsączanie wytwarzającego się nadboranu; nadto roztwór ortoboranu, poddawanego elektrolizie, należy energicznie oziębiać, gęstość

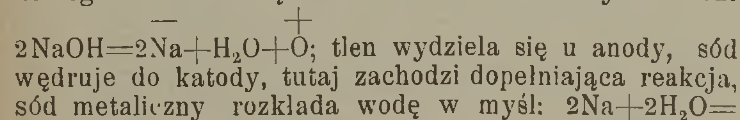
prądu stosowanego winna być znaczna (por. patent francuski A. Pouzenca, 411258).

Fabrykacja elektrolityczna nadboranów wymaga przedewszystkiem przygotowania roztworu ortoboranów. Ten przyrządzamy z kwasu borowego, rozpuszczając 62 gr. kwasu w zimnej wodzie, a następnie dodając 120 g. wodzianu sodowego i po oziębieniu dopełniając wodą do 1000 cm³. Podług Pouzenca taki roztwór należy do elektrolizy rozcieńczyć czterokrotnie tak, żeby na litr roztworu przypadało 15,5 gr. $B(OH)_3$ i 30 gr. NaOH. Jeżeli zamiast kwasu borowego bierzemy boraks, należy podług Pouzenca przygotować roztwór w stosunku 24 g. boraksu i 69 gr. wodzianu sodowego na 1 litr, natomiast F. Beltzer mniema, że bardziej stężony roztwór, silnie oziębiony, daje lepsze wyniki. Schemat przebiegu reakcji elektrolitycznej ortoboranu można ująć w równaniu.



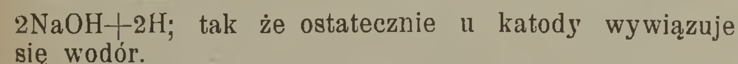
$$B(ONa)_3+6H_2O=BO_3Na+4H_2O+2NaOH+2H$$

Nadboran strąca się u anody, skąd trzeba go pospiesznie usuwać dla uniknięcia strat; wodzian sodu wytwarza się u katody. Właściwie reakcja odbywa się w dwóch fazach: w pierwszej roztwór wodzianu sodowego rozkłada się na sód metaliczny i tlen:



$2NaOH=2\overset{-}{Na}+H_2O+\overset{+}{O}$; tlen wydziela się u anody, sód wędruje do katody, tutaj zachodzi dopełniająca reakcja, sód metaliczny rozkłada wodę w myśl: $2Na+2H_2O=2NaOH+2\overset{-}{H}$; tak że ostatecznie u katody wywiązuje się wodór.

W drugiej fazie tlen, wydzielony u anody, przenosi się na ortoboran i zamienia go na nadboran

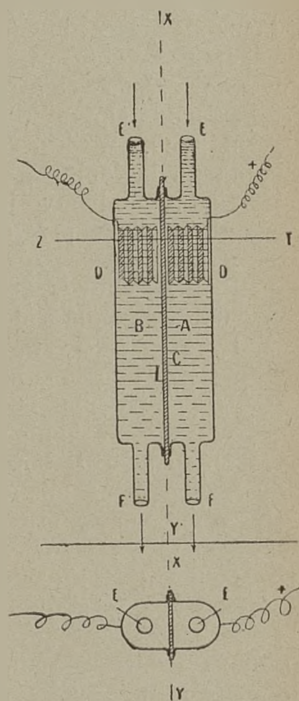


$B(ONa)_3+H_2O+O=BO_3Na+2NaOH$.

Wodzian sodowy znów wchodzi w reakcję, i ta trwa wciąż, byle zasilać kąpiel kwasem borowym, do czego niezbędną jest stała jej kontrola, o czym niżej carę słów. Teraz podamy krótki opis samego wykonania elektrolizy. Należy w niej rozróżniać 3 główne momenty:

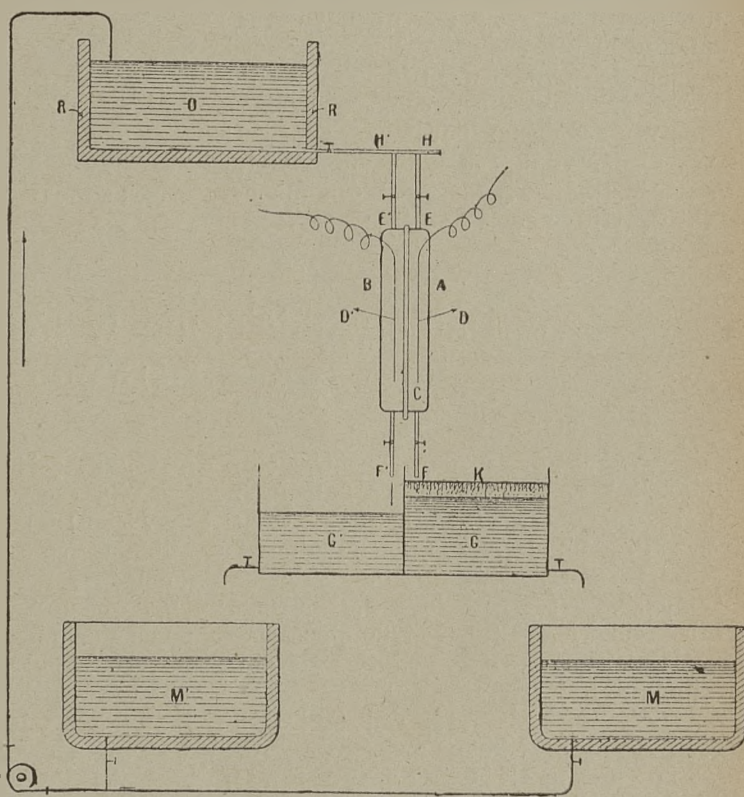
1) Elektroliza stężonego roztworu ortoboranu odbywa się w nizkiej temperaturze pod działaniem prądu znacznej gęstości; elektrody najodpowiedniejsze platynowe o dużej powierzchni. 2) Roztwór elektrolityczny winien obiegać bardzo szybko przez elektrody, przechodzić momentalnie, wtedy nie zachodzą reakcje drugorzędne, tlen nie wydziela się, a zostaje związany w nadboranie. W warunkach przytoczonych pod wpływem prądu o napięciu 7—10 volt i sile 20—30 amperów na cm² elektrody opada biały osad nadboranu na dno elektrolizatora, skąd prąd cieczy unosi go na filtr specjalny. 3) Osad natychmiast się przemywa, poczym suszy i wtedy jest on już zdatny.

Handlowy produkt zawiera około 10% tlenu, jest biały, jeżeli używano elektród platynowych, a elektrolizator był szklany lub porcelanowy. Podług patentu Pouzenca 411258 elektrolizator składa się z dwóch komór A i B (rys. 1), oddzielonych jedna od drugiej ścianką porowatą C, najlepiej z azbestu ścieśnionego. Wewnątrz komór mniej więcej na $+\frac{1}{3}$ wysokości elektrolizatora umieszczone są elektrody D i D_1 z blaszek platynowych polerowanych. Każda komora posiada po otworze u góry E i E¹ i u dołu F i F¹; przez górne wpływa elektrolit z szybkością ściśle skreśloną stałą, przez dolne F i F_1 uchodzi roztwór zelektrolizowany, unosząc z przedziałki anodowej nadboran. Rys. 2 wskazuje schemat całego urządzenia elektrolizy. Zbiornik O zawiera roztwory mianowane ortoboranu, skąd przez H i H¹, a następnie E i E¹, roztwór idzie do elektrolizatora; odpowiednie krany pozwalają należycie regulować dopływ ortoboranu do elektrolizatora z zasilającego zbiornika. Z komory anodowej A ciecz z wytworzonym nadboranem (ob. wyżej) uchodzi przez F na filtr azbestowy K, gdzie osiadają drobniutkie kryształy nadboranu; te po wymyciu usuwa się stopniowo. Z komory katodowej B zbiera się ciecz, spływając przez F¹, w naczyniu G¹, jak tamta po przesączeniu przez K w naczyniu G. Z naczyń G i G¹ ciecz uchodzi do M i M¹, skąd po doprowadzeniu do pożądanego miana roztworu wodzianu sodowego i zasileniu odpowiednią ilością kwasu borowego lub boraksu, wreszcie po następnym oziębieniu przepompowuje się za pomocą pompy P znowu do zbiornika O, zasilającego elektrolizator. Ponieważ jak wyżej zaznaczyliśmy wodzian sodowy wciąż regeneruje się, przeto pewna początkowa ilość jego wystarcza do przerobienia bardzo wielkiej ilości ortoboranu na nadboran.



Rys. 1.

Mówiliśmy już o tym, że do opisywanej przez nas elektrolizy stosują prąd o napięciu 5—10 woltów i sile 20—30 amperów na każdy cm² powierzchni elektrody; liczby powyższe zależą od stopnia stężenia roztworów, temperatury ich, oddalenia wzajemnego elektrod, rodzaju diafragmy, szybkości przepływu elektrolitu i t. d. Fabrykacja nadboranu sposobem elektrolitycznym ma zapewniony rozwój pomyślny tam, gdzie można otrzymywać materjał surowy w postaci minerałów borano-



Rys. 2.

wych, lub ługów macierzystych (pokrystalicznych); wtedy ceny produktu fabrycznego spadają o tyle nizko, że produkt, otrzymywany drogą czysto chemiczną, nie może już współzawodniczyć. Jeśli nie chodzi nam o otrzymanie preparatu handlowego nadboranu w postaci soli, a możemy się zadowolić roztworem, np. w razie przeznaczenia go bezpośrednio do bielenia tkanin i t. d., Pouzenc zaleca elektrolizę rozcieńczonych roztworów ortoboranów. Operację można wykonywać w skrzyniach drewnianych, w których jednoczeście zanurzona jest tkanina do bielenia.

Nadmienialiśmy już o niezbędności kontroli podczas elektrolizy; przejrzymy to teraz nieco szczegółowiej, a obok tego podamy metodę oznaczania wartości preparatu handlowego. W roztworze do elektrolizy kwas borowy i wodzian sodowy winny być w stosunku takim, by mogły wytworzyć ortoboran; wobec zamiany kwasu borowego na nadborany, należy roztwór stale zasilać odpowiednią ilością kwasu borowego czy boranem; w tym celu konieczną rzeczą jest częste oznaczanie zawartości kwasu borowego i wodzianu, co uskuteczniamy za pomocą mianowania. Ilość zasad alkalicznych w boranie oznaczamy, mianując roztwór kwasem mocnym np. siarkowym w obecności wskaźnika, oranżu III-metylowego, który nie zmienia się od kwasu borowego. Ten znów w minerałach i wogóle substancjach, zawierających go, określamy w następujący sposób: 5 g. substancji rozpuszczamy w wodzie, następnie traktujemy kilku cm³ kwasu siarkowego czystego, ogrzewamy z chłodnicą zwrotną, żeby zapobiedz porywaniu kwasu borowego przez parę, studzimy i dopełniamy do 200cm³. Z tak przygotowanego roztworu mianujemy 50cm³ w obecności oranżu II Poirier'a (soli sodowej kwasu β nattoloazobenzolosulfonowego, $SO_3Na-C_6H_4-N_2-C_{10}H_6(OH)$), który jest wskaźnikiem dla kwasu borowego; z różnicy drugiego i pierwszego mianowań otrzymujemy ilość cm³ wodzianu, potrzebnego do nasycenia kwasu borowego. Jeżeli roztwór przeznaczony do elektrolizy okaże się alkalicznym, zobojętniamy go kwasem borowym wobec wskaźnika oranżu II. Wartość produktu handlowego stanowi, jak wyżej, zawartość tlenu czynnego, która dla czystego nadboranu $NaBO_3 4H_2O$ wynosi 10,4%; oznaczamy ją zazwyczaj przez mianowanie wytworzonej w reakcji nadboranu z kwasem siarkowym wody utlenionej:

$$2NaBO_3+H_2SO_4+4H_2O=Na_2SO_4+B(OH)_3+2H_2O_2;$$

do mianowania używamy roztworu nadmanganianu potasowego, $KMnO_4$, w stosunku 3.16 g. na litr, co odpowiada 1,6 gr. tlenu na litr, albo 1,119 litra tlenu gazowego w temp. 0°C pod ciśnieniem 760 mm. E. Rupp i J. Mickk zalecają metodę jodometryczną, jako bardzo szybką, ale i pierwsza nadmanganianowa nie ustępuje jej pod tym względem.

Najważniejszy z nadboranów jest sodowy, jednak jak widzieliśmy, otrzymują i inne nadborany; oprócz wymienionego już nadboranu potasowego znamy nadboran barowy, który możemy przyrządzić, dodając do roztworu kwasu borowego dwutlenku baru: $2B(OH)_3+BaO_2=BaB_2O_5+3H_2O$; nadborany cynku i magnezu przygotowują technicznie zakłady Rosslera w Frankfurcie nad Menem podług patentów niemieckich 165278 i 165279.

Zastosowanie. W przemyśle włóknistym nadborany uważane są za doskonały środek bielący; dla zniesienia gryzącego działania, uwolnionych z nadboranu alkaljów, dodawać należy kwasu lub kwaśnej soli. Fabrykacja mydła zużytkowała własności nadboranu do wyrobu mydeł specjalnych: nadboran miesza się z proszkiem mydła, albo z lanoliną lub wazeliną, wreszcie z mydłem płynnem; mydło takie używa się do prania, bielenia, dezynfekcji, a nie posiada szkodliwych własności mydeł z dwutlenkiem sodu. Nadborany stanowią doskonałe źródło kąpieli gazowych; rozpuszczone w wodzie wobec katalizatorów, jak boran manganowy, dwutlenek manganu i t. d., wydzielają stale tlen wprost w wodzie w postaci pęcherzyków, co stawia je wyżej od innych źródeł gazu, z których gaz trzeba wtłaczać do wody. Wreszcie nadboran sodowy $NaBO_3.4H_2O$ ma doniosłe znaczenie w antyseptyce i hygienie; obok pożądanego działania kwasu borowego wykazuje jeszcze skuteczny wpływ H_2O_2. Zdolność wywiązywania tlenu wobec katalizatorów, jak dwutlenek manganu, nadmanganian potasu, czyni z nadboranu doskonałe i wygodne źródło czystego tlenu dla przyrządów do oddychania, które mogą oddawać znakomite usługi astmatykom i innym chorym, osobom uprawiającym różne sporty, lotnikom i t. d. (d. c.). *J. Harabaszewski.*

Patenty udzielone w Rosji na wynalazki chemiczne.

Podał Inż. Techn. Dr. A. J. Goldsobel.

Luty 1912.

№ **20958. Sposób wyosobnienia śladów złota z rtęci po odciśnięciu amalgamatu.** Kand. nauk fizyko-mat. W. Granat w Ekaterynburgu. 24. II. 1912. (Ochr. Św. № 43100).

Przedmiot patentu: Sposób wyosobnienia śladów złota z rtęci po odciśnięciu amalgamatu, polegający na tem, że do rtęci dodaje się nieznacznych ilości srebra lub amalgamatu tegoż i po ponownem wyciśnięciu oddestylowuje się rtęć, a złoto od srebra oddziela zwykłymi sposobami.

№ **20965. Sposób wyrobu kwasu siarkowego w wieżach zapomocą kwasu azotowego.** Fabryka Chemiczna Griesheim Elektron w Frankfurcie n./M. 24 II. 1912. (Ochr. św. № 40522).

Przedmiot patentu: Sposób wyrobu kwasu siarkowego w wieżach za pomocą kwasu azotowego, polegający na tem, że w celu uniknięcia strat tlenków azotu utlenianie bezwodnika siarkawego i regenerację kwasu azotowego oddzielają od siebie ilościowo w przestrzeni i czasie z zachowaniem warunków następujących: a) utlenienie bezwodnika siarkawego wykonywa się takim nadmiarem kwasu azotowego, aby gazy uchodzące z wieży do utleniania, a przechodzące do wież regeneracyjnych nie zawierały śladów SO_2; b) objętość do regeneracji kwasu azotowego obliczają na conajmniej 4-minutowe przebywanie każdej cząsteczki gazu w urządzeniu pochłaniającem; c) przestrzegają, by temperatura w tem urządzeniu nie przekraczała znacznie 30°C, co przyspiesza pochłanianie tlenków azotu; d) zawartość kwasu azotowego w cieczy pochłaniającej w drugiej mniej więcej połowie przestrzeni aparatu pochłaniającego utrzymują w granicach 13%.

2) Sposób wykonania wynalazku opisanego w p. 1, polegający na tem, że w celu otrzymania kwasu siarkowego o stężeniu 56—58°Bé przez cały czas, jako środek utleniający używają mieszaninę kwasu azotowego i kwasu siarkowego 56—58°Bé.

3) Sposób wykonania wynalazku opisanego w p. 1, polegający na tem, że dla zmniejszenia objętości przestrzeni niezbędnej do przemiany tlenków azotu na kwas

azotowy, tę przestrzeń, w której rozpyla się 13% kwas azotowy i wodę, zastępują nieznaczną inną, w której rozpyleniu ulega kwas siarkowy 59°Bé.

№ 20966. Sposób otrzymywania potasowców. Fabryka Chemiczna Griesheim—Elektron w Frankfurcie n/M. 24. II. 1912. (Ochr. św. 41910).

Przedmiot patentu: 1) Sposób otrzymywania potasowców, polegający na tem, że na siarczki tych metalów działają węglikami wapniowców w temperaturze wrzenia potasowca, który ma być otrzymany.

2). Sposób wykonania wynalazku opisanego w p. 1. polegający na tem, że w samem naczyniu do destylacji redukuje się uprzednio siarczany potasowców do siarczków, a następnie po dodaniu węglików wapniowców ogrzewa się całość do temperatury wrzenia potasowca.

№ 20967. Sposób otrzymywania cyanku sodu z sodu metalicznego. Zakład do oddzielania złota i srebra niegdyś Roessler w Frankfurcie n/M. (Deutsche Gold & Silber-Scheideanstalt) 24. II. 1912. (Ochr. św. № 42088).

Przedmiot patentu: 1). Sposób otrzymywania cyanku sodu, polegający na tem, że do mocno przegrzanego stopionego sodu metalicznego wprowadza się suchy prąd trójmetyloaminy.

2). Odmiana sposobu opisanego w p. 1, polegająca na tem, że zamiast prądu trójmetyloaminy używa się mieszaniny tejże z amoniakiem.

3). Sposób wykonania wynalazku opisanego w p. 1 i 2, polegający na tem, że po działaniu trójmetyloaminy na sód metaliczny w masę stopioną wprowadzają prąd amoniaku.

№ 20968. Sposób otrzymywania sulfokwasów aromatycznych zasad amonowych. Badeńska fabryka aniliny i sody w Ludwigshafen n./R. 24. II. 1912. (Ochr. św. № 43198).

Przedmiot patentu: Sposób otrzymywania sulfokwasów aromatycznych zasad amonowych, polegający na tem, że na związki amonowe, zawierające przynajmniej jedną grupę alkiloarylową złączoną z azotem swą częścią alkilową, a więc np. grupę benzylową, działają ciałami sulfurującemi.

№ 20972. Sposób regeneracji kąpieli z fosforanu sodu, używanych do obciążania jedwabiu. Th. Goldschmidt w Essen. 24. II. 1912. (Ochr. św. № 43528).

Przedmiot patentu: Sposób regeneracji kąpieli z fosforanem sodu, używanych do obciążania jedwabiu, wzgl. doprowadzania ich zawartości do stanu użytecznego, polegający na tem, że z kąpieli tych usuwa się połączenia cynowe przez dodanie nieznacznych ilości rozpuszczalnych w wodzie soli metalów, dających nierozpuszczalne w wodzie fosforany, przez ogrzewanie czas pewien kąpieli i odfiltrowanie tworzącego się osadu.

№ 20973. Sposób otrzymywania bezwodnych wodzianów alkalicznych. Fabryka chemiczna Griesheim Elektron w Frankfurcie n./M. 25. II. 1912. (Ochr. św. № 41720).

Przedmiot patentu: Sposób otrzymywania bezwodnych wodzianów alkalicznych, polegający na tem, że roztwory tych ciał stęża się tak dalece, by przy ochłodzeniu i mieszaniu dawały znaczną ilość bezwodnych kryształów wodzianu. Następnie do półpłynnej masy tych kryształów dodaje się, mieszając, roztworu rozcieńczonego wodzianu alkalicznego, i kryształy oddziela się od ługu pokrystalicznego w temperaturze, w której roztwór dodany jeszcze pozostaje w stanie ciekłym, i nie następuje krystalizacja wodzianu, zawierającego wodę.

№ 21075. Sposób otrzymywania produktu o własnościach terpentyny z oleju sosnowego lub żywicowego. C. H. O. Spenger w Bremen; do uzupełniającego patentu № 19309. 29. II. 1912. (Ochr. św. 37811).

Przedmiot patentu: Odmiana sposobu otrzymywania produktu podobnego do terpentyny opisanego w patencie № 19309, polegający na tem, że sosnowy lub żywicowy olej po dodaniu 1% kwasu octowego lub żywicowego zamieniają w pary i działają na nie pod zwykłem ciśnieniem ozonem lub ozonizowanem powietrzem.

№ 21083. Sposób przemiany azotynów lub ich mieszanin z azotanami w czyste azotany. Badeńska fabryka aniliny i sody w Ludwigshafen. 29. II. 1912. (Ochr. św. 41977).

Przedmiot patentu: Sposób przemiany azotynów lub ich mieszanin z azotanami w czyste azotany, polegający na tym, że na roztwory zawierające azotyny działa się tlenkami azotu w stanie gazowym lub też mieszaninami gazów, zawierającemi tê połączenia.

№ 21084. Sposób przemiany azotynów i mieszanin zawierających azotyny i azotany w azotany zapomocą kwasu azotowego. Badeńska Fabryka Aniliny i Sody w Ludwigshafen. 29.II.1912, jako patent uzupełniający do patentu 11447 wydanego 1906 r. Birkelandowi i Eyde. (Ochr. św. 41977).

Przedmiot patentu: 1) Sposób przemiany azotynów lub ich mieszanin z azotanami w azotany zapomocą kwasu octowego zgodnie z patentem № 11477, odróżniający się tem, że w celu jednoczesnej regeneracji kwasu azotowego w stanie możliwie stężonym, na gazowe tlenki azotu, tworzące się podczas działania kwasu azotowego na roztwór zawierający azotyny, doprowadzają w nadmiarze tlen lub gazy, zawierające tlen, zwłaszcza tlenki azotu, tworzące się w piecu elektrycznym do spalania azotu wprowadzaniem doń prądu powietrza, a otrzymaną stężoną mieszaninę gazów pochłaniają wodą lub też wodnym roztworem kwasu azotowego albo azotynu.

2) Forma wykonania opisanego w p. 1 sposobu, polegająca na tem, że w celu jednoczesnego stężania kwasu azotowego w fabrykacji ciągłej azotyny mieszają z rozcieńczonym kwasem azotowym, a zarazem otrzymują ostatecznie stężony kwas azotowy.

3) Odmiana sposobu opisanego w p. 1, polegająca na tem, że zamiast kwasu azotowego do mieszania z azotynami używa się roztworu azotynu, zawierającego kwas azotowy.

4) Forma wykonania sposobu opisanego w p. 1. przy zmiennej zawartości azotynów w rozkładanym roztworze, polegająca na tem, że renegerowany kwas ponownie miesza się ze świeżym roztworem azotynów lub ich mieszanin z azotanami i dodaje się stopniowo mały nadmiar kwasu azotowego.

5) W sposobie opisanym w p. 1. oczyszczanie od kwasu węglowego tlenków azotu, wywiązujących się z rozkładanego roztworu azotynów, polegające na działaniu na nie ciał alkalicznych przed ich mieszaniem z tlenem lub gazami, zawierającymi tlen.

№ 21101. Sposób przeróbki rud siarkowych. Huff Electrostatic Separator Company w Bostonie. 29. II 1912. Ochr. św. № 41941.

Przedmiot patentu. Sposób przeróbki rud siarkowych mający na celu oddzielenie za pomocą odpylania siarczku cynku, siarczku miedzi i t. p. od siarczku żelaza i innych składowych części rudy, polegający na tem, że rozdrobnioną rudę na transporterze taśmowym zwilżają wodą i poddają działaniu gazowego chloru lub

innego chlorowca. Na powierzchni cząsteczek siarczku cynku i t. p. tworzą się wówczas warstewki zmniejszające ich zdolność zwilżania się. Następnie rudę prowadzą przez kadź napełnioną wodą. Siarczek cynku i t. p. wypływa na powierzchnię i zostaje uniesiony z naczynia przez wodę, wypływającą z górnej części tegoż, inne składowe części rudy spadają na inny transporter, umieszczony poniżej pierwszego i prostopadle do jego kierunku i na tej drodze zostają usunięte z kadzi.

№ 21120. Sposób przygotowania złożonych eterów jednochlorowcowych pochodnych dwuhydrochininy i dwuhydroizochininy. Złączone fabryki chininy Z i m m e r i S-k a w Frankfurcie. 29. II. 1912. Ochr. św. № 44233.

Sposób przygotowąnia złożonych eterów jednochlorowcowych pochodnych dwuhydrochininy i dwuhydroizochininy, polegającylna tem, że hydrochloro, hydrobromo, lub hydrojodochininę wzg. izochininę przemienia się w złożone etery kwasowe lub też do złożonych eterów chininy lub izochininy przyłącza się wodorochlorowce aż do wytworzenia chlorowcowych pochodnych dwuhydrochininy lub dwuhydroizochininy.

№ 21123. Sposób otrzymywania substancji podobnej do kauczuku. Tow. Fabryki Barwników niegdyś F r i e d r. B a y e r i S-k a w Elberfeldzie. 29. II. 1912. Ochr. św. № 44016.

Przedmiot patentu. Sposób otrzymywania substancji podobnej do kauczuku, polegający na tem, że erytren (dwuwinil) ogrzewa się z ciałami przyspieszającemi polimeryzację lub bez tych ciał.

№ 21129. Sposób przygotowania krzemianów potasowców K. v o n S c h m o l l w Wiedniu. 29. II. 1912. Ochr. św. № 41802.

Przedmiot patentu: Sposób przygotowania roztworu krzemianów potasowców polegający na tem, że ogrzany do czerwoności produkt wypalenia ziemi okrzemkowej, kaolinu, gliny i innych materjałów zawierających krzemionkę z kwasem bornym, poddają w naczyniu zamkniętem działaniu roztworu wodnego chlorków potasowców i amoniaku, a utworzony roztwór krzemianu oddzielają od osadu na drodze dekantacji lub filtrowania.

Przyczynki do historji przemysłu chemicznego m. Rygi.

(*Z obszernej monografji, opracowanej pod redakcją prof. M. Glasenappa przez Inż. M. Höfflingera*).

(*Dokończenie*).

Założona w r. 1888 przez firmę A. Oehlrich i S-ka rafinerja olejów mineralnych, wymagająca kwasu siarkowego, wpłynęła na powstanie drugiej fabryki kwasu w r. 1889—firmy A. G. Ruhtenberg *). Zjednoczonym usiłowaniom obydwu fabryk udało się wkrótce zupełnie wycofać kwas zamiejscowy i zapewnić sobie stały rynek. Fabryka Ruhtenberga produkuje kwasy: siarkowy, azotowy, solny, ałun, siarczan glinu, sól Glaubera, siarkę, saletrę potasową, od 1904 r. kwas szczawiowy, a od 1910 także barwniki, jak żółć chromową, błękit pruski itp. Przy 50 robotnikach produkcja pierwszego roku wynosiła około 110 tys. pudów, w 1906 r. podniosła się do 450 tys. pud., wartości ogólnej 420 tys. rb., zatrudniając już 150 robotników. W 1909 r. produkcja wynosiła 465 tys. pudów, wartości 435 tys. rb., przy 145 robotn. Niedawno postawiono motor parowy o sile 250 HP. Wraz z powstaniem przemysłu superfosfatów zbudowana została w 1892 r. trzecia fabryka kwasu. W 1899 r. nastąpiło wreszcie otwarcie czwartej fabryki chemicznej w Rydze p. f. „Akcyjne Tow. Ryskiej Fabryki chemicznej „Glover“. Poza kwasami mineralnymi, Glover fabrykuje ałun, siarczan glinu, sól Glaubera, dwuwęglan sodu, chlorek baru, naftalinę, czerwień brunatną itd. Fabryka zatrudnia około 200 robotników i posiada kilka własnych patentów.

Oprócz tych wielkich zakładów powstały w Rydze następujące fabryki: Trampedach i S-ka, N. D. Tager, C. Pychlau, Aghte, Frey i S-ka, W. Grüning, A. Wolfschmidt (oddział fabryki drożdży i octu) i wydział chemiczny przy gazowni miejskiej. Fabryka Trampedach i S-ka powstała w 1885 r. Założycielami jej byli A. Trampedach i C. Hansen, W 1897 r. zamieniła się na towarzystwo akcyjne. Fabrykowano: węglan sodu techn. i czysty, dwuwęglan sodu, antichlor, siarczyn i podsiarczyn sodu, siarczek sodu, chlorek baru, węglan baru, blancfixe, wapno żrące, węglan wapna strącony, wodę utlenioną, naftalinę, lysol, kreolinę, preparaty hemoglobinowe i albuminaty żelaziste. Wartość produkcji podniosła się z 25 tys. rb. w 1886 r. do 320 tys. rb. w 1906 r. i 394 tys. rb. w 1910 r. W tym ostatnim roku pracowało w fabryce 120 robotników. Powierzchnia kotłów parowych wynosi około 2,844 stóp kwadr., przy 40 HP. W 1911 r. zamierzano fabrykę rozszerzyć.

W r. 1892 inż.-techn. N. D. Tager założył małe laboratorjum chemiczne dla fabrykacji dwuwęglanu sodu, który wówczas nie wyrabiano jeszcze w Rosji, głównie z powodu łatwości przewozu, i dopiero w 1891 r. dzięki zarządzeniom celnym wyrób jego w kraju mógł się rozpocząć. W 1910 r. fabryka przygotowała 25 tys. pudów dwuwęglanu, 10 tys. pudów kredy szlamowanej, 15000 pudów naftaliny i 18 tys. pudów surowego karbolu. Przy rocznym obrocie 140 tys. rb. zajętych w fabryce było 35 robotników; maszyna parowa 45 HP.

Fabryka chemiczna C. Pychlau, dzisiaj w posiadaniu barona G. Campenhausena, powstała w 1896 roku. Rocznie wyrabiała około 18 tys. pudów salmiaku i 25 tys. pudów boraksu, wartości 220 tys. rb., mając główny zbyt w stolicach Cesarstwa i Niżnym-Nowogrodzie. Fabryka pracowała z 30HP. przy 54 robotnikach. W 1909 r. zamknięta została na czas nieokreślony.

„Fabryka chemiczna Fockenhoff Aghte, Frey i S ka“ powstała w 1899 r. dla przerabiania otrzymywanej przy oczyszczaniu gazu masy na żółty rodanek, siarczan amonu i siarkę; fabryka wyrabia też siarczek węgla. Godnym uwagi jest własny patent fabryki, tyczący się otrzymywania siarki: sposób, opatentowany we wszystkich krajach, daje znakomite rezultaty. Obecnie fabryka wyrabia rocznie około 36 tys. pud. rodanku, 10 tys. p. siarczanu amonu i 20 t. p. siarki, jakoteż 8 tys. p. CS_2, ogólnej wartości 400 tys. rb. Masa do przeróbki sprowadzana jest głównie z zagranicy. Surową siarkę zakupują fabryki celulozy, siarczek węgla—fabryki gumy, a rodanek ma dobry zbyt w farbiarniach okręgu moskiewskiego.

W 1901 r. W. Grüning przeniósł swoje laboratorjum chemiczne preparatów z żelaza z Połągi do Rygi. Obecnie wyrabia on: płynne i stałe albuminaty żelazo-

*) Firma Oehlrich obecnie posiada własną fabrykę kwasu, wyrabia, sposobem kontaktowym, bezwodnik i dymiący kwas siarkowy. Całą produkcję sama spożytkowuje, od r. 1911 stanęła więc jako piąta fabryka kwasu siarkowego w Rydze.

we, peptonaty żelaza, hematogen, żelazo-manganowy peptonat, ferratynę, hemalbumin, hemoglobinę i ekstrakt słodowy. Obrót roczny wynosi około 30 tys. rb.

Wydział chemiczny fabryki drożdży i octu Wolfschmidta otwarto w 1902 r. Rozpoczęła się tutaj, po raz pierwszy w Rosji, fabryka z niedogonów. Wydział zatrudnia 10 robotników, 4 majstrów i zużywa około 15HP. Wyrabiają: alkohole amylowy, butylowy i propylowy rozmaitych gatunków; kwas masłowy, mrówkowy, octowy, walerjanowy; eter octowy, amylowy, octan amyiu i estry walerjanowe, amylowe i etylowe. Wartość ogólna produkcji około 80 tys. rb. Główny zbyt w Anglji i Ameryce.

Mniej więcej w tym samym czasie rozpoczęła się fabrykacja chemicznie oczyszczanej bawełny do wyrobu piroksyliny. Przy 75HP. i 80 robotn. fabryka osiągała rocznie około 150 tys. rb. W 1907 r. z powodu żądań podwyższenia płacy roboczej, fabryka, nie mogąc wytrzymać konkurencji wielkich zakładów Moskwy i Iwanowo-Wozniesienska, znajdujących się w tem dobrem położeniu, że przerabiały odpadki bawełniane, zamienioną została na fabrykę waty hygroskopijnej.

W r. 1875 powstaje przy gazowni fabryczka dla przerabiania wód amoniakalnych na siarczan amonu. Początkowa produkcja 1500 pudów rocznie, wzrasta stale w miarę większej ilości wyrabianego gazu świetlnego i ulepszania sposobów samej fabrykacji. W 1901 r. wprowadzono wyrób ciągły, według sposobu inż.-techn. M. Rosenkranza, inspektora gazowni. Obecnie wyrabia się około 8000 pudów siarczanu. Masa, otrzymywana po oczyszczaniu gazu, wywożona jest do fabryki chemicznej przy gazowni warszawskiej.

Wyrób sztucznych nawozów rozpoczęto w Rydze stosunkowo dość wcześnie. W r. 1866 po raz pierwszy przywieziono do Rosji superfosfat; import przez Rygę wynosił 11861 pudów; w sześć lat później podniósł się jednak już do 106694 pudów.

Do rozpowszechniania wiadomości o pożytku i potrzebie użycia nawozów sztucznych przyczynił się wielce oddział rolniczy szkoły politechnicznej w Rydze Dla ochrony interesów gospodarzy rolnych w r. 1873 otwarty został przy politechnice wydział kontroli nawozów sztucznych, potem stacja doświadczalna, pod kierunkiem dr. G. Thoms'a, wreszcie w Peterhofie, ferma doświadczalna, należąca obecnie do instytutu politechnicznego, w której, pod kierunkiem prof. dr. v. Knierim'a, studjujący badają wpływ nawozów sztucznych na rozmaite rośliny.

W r. 1883 import Rygi doszedł do 1.242283 pudów superfosfatów, ale w 3 lata później obniżył się do 753,553 pudów i w tym też roku po raz pierwszy wwieziono 2412 pudów mączki Thomasa. W początkach lat 80 prof. Wagner i Maercker zwrócili uwagę na wysoką zawartość kwasu fosforowego w szlakach Thomasa i na użycie ich zamiast superfosfatów do niektórych gatunków gleby. Wkrótce też zawiązał się potężny syndykat w celu przerabiania szlak na mączkę i rozwinął się bardzo dobrze, dzięki łatwości i taniości surowego produktu, jako odpadka fabryk metalurgicznych. Mączka i superfosfat nie są jednak konkurentami, gdyż zakres ich zastosowań jest różny.

Wewnętrzna fabrykacja superfosfatów nie mogła powstać dopóty, póki produkt ten bez cła przychodził z za granicy; wprawdzie i warunki wewnętrzne, zwłaszcza ceny kwasu siarkowego i worków jutowych stanowiły poważne przeszkody. Cło wprowadzono w roku 1891 i sytuacja się poprawiła. Nałożono 5 kop. od puda superfosfatu i 2 kop. od mączki Thomasa. Natychmiast, bo w 1892 r., powstaje pierwsza fabryka, a wkrótce siedm innych. Przywóz odrazu się jednak nie zmniejszył i ceny też zbytnio nie spadły. W 1891 r. przewieziono przez Rygę 767,094 p. superf. i 120 tys. pud. fosfatu Thomasa, gdy w 1907 r. przez wszystkie porty (Ryga, Libawa, Windawa i Rewel) wwieziono 2,231 tysięcy pudów pierwszego i 3,882 tys. pud. drugiego. Dopiero od tego roku ceny spadać zaczęły, dzięki konkurencji importerów i wzrostowi produkcji wewnętrznej. Przed wprowadzeniem cła w 1890 r. cena 13—14% superfosfatu wynosiła 3,60 rb. za worek sześciopudowy, w 1893 r.—3,25 rb., a w 1907 r.—2,90 rb. Znaczną dochodowość osiągnąć mogły fabryki wewnętrzne tylko przy bardzo dużej produkcji.

W r. 1864 powstała w Rydze fabryka mączki kostnej C. Ch. Schmidta. „Tow. fabrykacji mąki kostnej i innych produktów kostnych" zawiązane w 1911 roku prowadzi fabrykę, założoną w 1870 r. przez R. Thomsona, a w 1880 r. odkupioną przez firmę „Ryżski młyn kości G. Armitsteada jun". Fabryka rocznie przerabia do 200 tys. pudów kości, produkując klej, kwas fosforowy techn. i sole fosforowe, mączkę kostną i superfosfaty kostne.

Pierwsza rosyjska fabryka superfosfatów powstaje w 1892 r. pod kierunkiem inż.-techn. M. Höflingera. Kwas siarkowy wyrabiają z hiszpańskich pirytów miedzianych. Produkcja obliczona jest na 720 tys. pud. kwasu siarkowego i 1,200 tys. pud. superfosfatu. W 1897 r. urządzono instalację dla wydobywania miedzi z odpadków według sposobu cementacji, oraz rafinerję miedzi i fabrykę koperwasu miedzianego. Wyrabiano rocznie około 30 tys. pud. miedzi metal. i 18 tys. pud. koperwasu.

Niewielkie ilości srebra i złota, znajdujące się w odpadkach, wydobywano także i sprzedawano do Anglji. Dla usunięcia szkodliwych gazów, wydobywających się przy fabrykacji superfosfatu, zbudowano w 1898 r. specjalne pomieszczenie, w którem gazy, zawierające fluorek krzemu, przerabiane są na produkt handlowy „krzemo-fluorek sodu", używany w hutach szklanych. W 1900 r. firma zamieniona została na „Tow. Akc. Mühlgrabeńskiej Fabr. Chem., dawniej M. Höflinger". W 1908 r. fabryka wyprodukowała 640 t. p. kwasu siarkowego 50°B, 1,113,400 pud. superfosfatu $^{13}/_{14}$% P_2O_5, 9484 p. siarczanu miedzi i 992 pudy krzemo-fluorku sodu. W 1909 z powodu gruntownej przeróbki fabryka nie była czynna przez $^1/_2$ roku. W 1910 r. wyprodukowano: kwasu siarkowego 50°B—850 t. p., $^{13}/_{14}$% superfosfatu 1,4—1,5 milj. pud., siarczanu miedzi 10 tys. pud., krzemo-fluorku sodu 3500 pudów. Jako nowość zaczęto w 1910 r. wyrabiać kwas azotowy w ilości 10 tys. pud. 36°B, prawie wyłącznie dla własnego użytku. W ciągu 1909 r. ogółem sprzedano 224,755 worków superfosfatu, z czego własnej produkcji tylko 120,178 worków $^{13}/_{14}$% i 5288 worków $^{16}/_{18}$% z powodu przebudowy fabryki w owym roku. W 1908 r. sprzedano 1624 pudy miedzi metal., 9484 p. siarczanu miedzi i 992,5 puda krzemo-fluorku sodu.

Inż. G. v. Girgensohn zbudował w 1901 r. w Bierenhofie, około Rygi, niewielką fabrykę „Helenenhof" dla wyrobu żywiczanu ołowiano-manganowego, który się używa jako siec tiv przy fabrykacji lakierów z oleju lnianego. Dotychczas preparat ten sprowadzano wyłącznie z zagranicy; produkt z Rygi rozchodzi się po całem Cesarstwie.

W zakończeniu słów kilka o fabrykach zapałek i materjałów wybuchowych.

Fabrykacja zapałek rozwinęła się znakomicie w 60 latach ub. stulecia. Założycielem jej był cudzoziemiec G. v. Stresow, który w 1860 r. rozpoczął wyrób zapałek fosforowych z 40 robotnikami. Początkowo przemysł ten przynosił bardzo dobre zyski. Ale już w 80 latach nie mógł ostać się konkurencji fabryk prowincjonalnych i wnętrza Rosji. Ze wszystkich pozostała tylko fabryka A. Hirschmanna (zbudowana w 1873 r.) p. f. „Wulkan". Przy 70 robotnikach wyrabia ona rocznie 18 tys. skrzyń po 1000 pudełek zapałek szwedzkich.

W Rydze istnieje jedyna fabryka materjałów wybuchowych. Do r. 1880 naboje kupowano wyłącznie zagraniczne. W Rosji pracowała niewielka fabryka w Kołpinie. W tym też roku E. Martinow wybudował mały zakład dla wyrobu rtęci piorunującej. Obecnie fabryka ta zatrudnia 100 mężczyzn i 60 kobiet, posiada 2 parowe maszyny (25 i 40HP) i 96 rozmaitych specjalnych maszyn. Obrót roczny waha się między 200 i 500 tysiącami rb. Niekorzystnie odbija się na tym przemyśle brak cła ochronnego na wyroby zagraniczne. Gatunek tutejszych wyrobów zaliczany jest do najlepszych.

inż. *Alpern.*

PRZEGLĄD LITERATURY TECHNICZNEJ.

Farbiarstwo, Drukarstwo i Bielnik.

Sposób otrzymania wywabów żółtych lub pomarańczowych na tłach farbowanych barwnikami kadziowymi.

(Meister Lucius i Brüning — pat. niem. 245308).

W wyrobie artykułów, otrzymanych czy to przez drukowanie barwnych ochron i następnie wyfarbowanie w kadziowych barwnikach, czy też przez wywabianie gotowych wyfarbowań przy pomocy wywabów chromianowych, ważną rolę odgrywają żółte i pomarańczowe efekty. Przy zastosowaniu do wywabienia indyga hydrosiarczynów nie było dotychczas możliwe otrzymanie dostatecznie trwałego i żywego żółtego lub pomarańczowego wywabu, któryby zastąpił nietrwały na działanie hydrosiarczynów żółty chromowy. Takie żółte barwiki, jak np. Auramina, Thioflawina nie wytrzymują alkalicznej kąpieli, a nadto nie są trwałe na działanie światła. Również polecany przez badeńską fabrykę Leukotrop O nie odpowiada zadaniu, jako nietrwały na światło.

Doświadczenia wykazały, że można osiągnąć bardzo żywe i zbliżone do żółci chromowej, żółte wywaby za pomocą siarczku kadmu. Da się do tego celu użyć albo gotowy siarczek kadmu, który utrwala się przy pomocy białka jako lak, albo też do wywabu hydrosiarczynowego dodaje się rozpuszczalną sól kadmu, a następnie strąca na włóknie żółty siarczek w kąpieli z siarczku sodu. Efekty otrzymane są dostatecznie trwałe na pranie i światło.

Jako tła nadają się prócz indyga, wszelkie barwniki kadziowe dające się wywabić hydrosiarczynem.

Przykłady:

I. 400 gr. żółtego lub pomarańczowego siarczku kadmu 50%.
50 gr. gumy 1:1
100 „ hydrosiarczynu
100 „ chlorku dwumetylofenylobenzyloamonowego.
160 „ bieli cynkowej 1:1
150 „ białka 1:1
40 „ antrachinonu w paście 30%

1 Ko

Po druku i wysuszeniu paruje się 5 minut, przepuszcza przez kąpiel zawierającą 20 gr. szkła wodnego w litrze i płucze.

II. 200 gr. siarczanu kadmu.
160 „ wody
400 „ gumy 1:1
100 „ hydrosiarczynu
100 „ chlorku dwumetylofenylobenzyloamonowego
40 „ antrachinonu 30%

1 ko

Towar paruje się 5 minut, a następnie przepuszcza przez kąpiel, zawierającą 10 gr. siarczku sodu w litrze i płucze.

(Leipziger Monatschift für Textilindustrie) P. B.

Wywaby białe i barwne na rozmaitych tłach.

(Towarzystwo dla przemysłu chemicznego w Bazylei — pat. niem. 245218).

Przekonano się, że większość organicznych barwników ulega zniszczeniu pod wpływem połączeń amonowych w obecności zasad, szczególnie w wyższej temperaturze — okoliczność tę wyzyskano do wywabiania. Nadają się tu najlepiej takie związki amonowe jak np. chlorek dwumetylofenylobenzyloamonowy. Drukuje się farbą zawierającą ten związek i odpowiednią ilość ługu, następnie paruje i otrzymuje w ten sposób efekt biały. Barwne wywaby można osiągnąć przez kombinację z barwnikami trwałymi na działanie owych związków amonu. Sposób ten nadaje się przy tłach średnich i jasnych.

Połączenia amonowe dotychczas używane były jako dodatek do farb hydrosiarczynowych celem spotęgowania ich działania. Wspomniany wyżej sposób nie wymaga zupełnie obecności hydrosiarczynu. Można zastosować także takie związki amonowe, jak np. chlorek trójmetylobenzyloamonowy, chlorek czteroalkiloamonowy, a nawet związki, które same przez się są barwnikami, jak zieleń metylowa, mają tę samą własność. Metoda omawiana ma zastosowanie w szczególności na tłach wyfarbowanych barwnikami kadziowymi.

Przykłady:

I. Wywab biały: 800 gr. gumy 1:1
100 „ chlorku dwumetylofenylobenzyloamonowego
100 „ ługu 40°Bé

1 ko.

Po druku paruje się 5 minut i płucze.

II. Czerwony wywab: 650 gr. gumy 1:1
150 „ „Chromdruckrot B“
100 „ chlorku dwumetylofenylobenzyloamonu
100 „ ługu 40°Bé
1 ko

III. Żółty wywab: 25 „ żółci alizarynowej 5 G.
165 wody
550 gumy 1:1
100 chlorku dwumetylobenzylofenyloamonu
100 ługu 40°Bé
60 alkal. zaprawy chrom.
1 ko.

IV. Żółty wywab: 600 gr. gumy 1:1
100 „ chlorku dwumetylofenylobenzyloamonowego
100 „ ługu 40°
200 „ żółci Cibanon. R 10%
1 ko. *P. B.*

Oczyszczanie włókien przędzalnianych.

Wszelkie używane dotąd w przemyśle włókiennym sposoby oczyszczania włókien z zawartej w nich gumy i żywicy, czy to oparte na działaniu bakterji, fermentacyi, czy też użyciu różnych środków chemicznych, jak: sodu, dwusiarczynu itd. mają tę ujemną stronę, iż, nie ograniczając się do ciał, które należy usunąć, niszczyły częściowo same włókna. Zupełnego oczyszczenia bez uszkodzenia błonnika nie dawało się osiągnąć; starano się tylko uchwycić moment, kiedy to uszkodzenie jest minimalne.

P. Peufaillit (B. f. 431988) zapewnia, że niedogodność ta daje się usunąć przez użycie węglowodorów pod ciśnieniem w wysokiej temperaturze. Oczyszczanie odbywa się w autoklawach, do których wkłada się materyał przy zachowaniu zwykłych środków zapobiegawczych, a następnie wpuszcza się wodę z naftą, lub też parę wodną i naftową. Wysokość temperatury i ciśnienia oraz czas trwania operacyi jest różny, w zależności od gatunku materyału. Jednokrotne oczyszczenie jest zupełnie dostateczne; włókna wychodzą zupełnie czyste i mogą być użyte do dalszej przeróbki. *c.*

Ceramika.

Wpływ temperatury na opór izolatorów porcelanowych.

Praktyka wykazała, że izolatory porcelanowe w podwyższonej temperaturze przestają izolować. Badanie tego zjawiska przeprowadzili Chester E. Henderson i George O. Weimer w pracowni uniwersyteckiej w Ohio. Do badań używano transformatora wysokiego napięcia na 250000 volt. o pojemności 50 kilowattów. W mało podwyższonych temperaturach ogrzewano w oleju, w wyższych temperaturach—w piecu elektrycznym. Piec elektryczny składał się z mufli porcelanowej długości 23cm, średnicy 7.5cm. i grubości ścianek 0.9cm. Na powierzchni muflę obwinięto 60 zwojami drutu oporowego chromo-niklowego, na które nałożono grubą warstwę masy azbestowej. Mufla porcelanowa i izolatory porcelanowe były przygotowane w jednakowy sposób z jednakowego materjału i jednakowo wypalone (30 godzin w temperaturze 9 stożka Segera i 30 godzin temp. 11 stożka Segera). Trzy próby przeprowadzono w oleju w temperaturach: +21°C, +88°C i +116°C, a siedm w piecu elektrycznym w temperaturach od +24°C do +274°C. Z przeprowadzonych prób widzimy, że izolator w niższych temperaturach staje się przewodnikiem elektryczności w temperaturach wyższych. To przejście następuje w temperaturze około +204°C. Rzeczywiście coś podobnego zauważono na izolatorach w praktyce. Izolatory, które w pasie umiarkowanym działają dobrze, w pasie gorącym, będąc silnie rozgrzane przez promieniowanie ciepła słonecznego, odmawiają częściowo swego posłuszeństwa.

Zależności izolacji od składu masy porcelany — nie badano. *Ludkoss.*

Kosmetyka.

Konserwacya wodnego roztworu dwutlenku wodoru.

Wodne roztwory dwutlenku wodoru rozkładają się szybko. Dodanie kwasów mineralnych, lub organicznych powstrzymuje wprawdzie częściowo ten rozkład, lecz czyni wodę utlenioną niezdatną do użycia.

P. Schlaugk (B. f. 435572) po wyprobowaniu różnych związków organicznych doszedł do przekonania, że najwłaściwszym środkiem konserwacyjnym jest paraacetylaminofenol, który nietylko zapobiega rozkładowi wody utlenionej, nie nadając przykrego smaku lub zapachu, lecz zwiększa jeszcze jej bakterjobójcze własności, czyniąc ją doskonałym środkiem kosmetycznym i dentystycznym.

Wystarczy dodanie 1 gr. paraacetylaminofenolu na litr 10% wody utlenionej. *c.*

Analiza techniczna.

Punkt zapłonienia mieszanin lekkich olejów. H. Wiebie i P. Hebe. (*Petroleum 7.655*). Zdaniem W. i H., operując mieszaninami czystych lekkich naftowych olejów niemieckich i angielskich, otrzymuje się rezultaty, wychodzące poza błędy doświadczenia, chociaż ma się na uwadze odpowiednią poprawkę dla angielskich aparatów. Referenci zgadzają się na następujące twierdzenia Harker'a i Higgins'a (*Por. Nat. Phys. Lab. Collect. Res.* 8. 37): Punkt zapłonienia F pewnej mieszaniny stoi w następującej zależności od punktów A i B poszczególnych olejów (x i y ich odpowiednia zawartość, m — stała:

$$F = \frac{m\,x.\,A + y.\,B}{mx + y}$$

Dla mieszanin olejów o bardzo różnorodnych własnościach m wacha się znacznie. *zp.*

Oznaczenie kolorymetryczne fenolu.

10 cm³ badanego płynu zadaje się w probówce 0,2 cm.³ odczynnika Millon'a i 3 kroplami stężonego kwasu azotowego. Płyn nagrzewa się do wrzenia i doprowadza do jednego zabarwienia z płynem porównawczym przez rozcieńczenie, jeśli kolor jest zbyt intensywny, lub przez odparowanie, ewent. oddestylowanie, jeśli jest zbyt słaby. (Bach, Ztsch, f. anal. Chem. 1911, 736). *c.*

Oznaczenie kolorymetryczne rezorcyny.

M. C. Pence (*J. Ind. Eng. Chem.* 1911, 820) podaje własny sposób oznaczania rezorcyny, gdyż wyprobowane przez niego sposoby Degener'a i Richard'a nie dały zadawalających rezultatów: 1,4563 gr. rezorcyny rozpuszcza się w 500 cm³ wody; 25 cm³ tego roztworu zadaje się 50 cm³ decynormalnego roztworu bromu, 50 cm³ wody i 5 cm³ kwasu solnego stężonego, miesza się i odstawia na 1 minutę w naczyniu szczelnie zamkniętem. Następnie dodaje się 200 cm³ wody i 5cm³ 20% roztworu jodku potasu.

Wydzielony jod mianuje się decynormalnym roztworem tiosiarczanu sodu w obecności krochmalu jako wskaźnika. Pochłonięta ilość cm^3 $^1/_{10}$ norm. roztworu bromu pomnożona przez 2,5 wykaże procentową zawartość rezorcyny. *c.*

Różne.

Oznaczenie i wydzielenie połączeń siarkowych z handlowego benzolu.

Z siarkowych połączeń w benzolu handlowym znajdujemy głównie siarczek węgla i tiofen, merkaptany zaś w bardzo małej ilości. Metoda „dwutyglowa„ Garret'a i Lomax'a, stosowana do oznaczenia siarki w nafcie, daje za nizkie rezultaty. Metoda Irwin'a prowadzi do cyfr znacznie niższych od liczb otrzymanych przez oznaczenie CS_2 i tiofenu oddzielnie; można wszakże otrzymać rezultaty zgodne i prawdziwe o ile znalezioną w tym przypadku cyfrę pomnożymy przez współczynnik 1,8.

Przy oznaczaniu CS_2 można metodę Nickel'a przyśpieszyć, mianując roztwór ksantogenianu potasu w kwasie octowym $^1/_{10}$ n. roztworem $CuSO_4$ z żelazocyankiem potasowym, jako wskaźnikiem. Wartość przybliżoną można otrzymać z ciężaru właściwego, odejmując liczbę 0,885 i dzieląc przez 0,0346; np. benzol o c. wł. 0,9 zawiera 4,3% CS_2.

Przy oznaczeniu tiofenu metodą Denigès'a zauważył Ellerton tworzenie się połączenia CS_2 z siarczanem rtęciowym, które jednakże nie wpływa na rezultaty metody Denigès'a.

Próby wydzielenia tiofenu za pomocą ozonu samego, lub w obecności glejty ołowianej i wody utlenionej (zamiast H_2SO_4), nie dały zadawalających rezultatów. Bardzo być może, że proces oczyszczania jest w pierwszej linii procesem polimeryzacyjnym lub kondensacyjnym; czynniki oksydacyjne odgrywają przytem prawdopodobnie tylko rolę pomocniczą.

(Journ Soc. Chem. Ind. 31, 10, 1912). *Pał.*

Zastosowanie elektryczności jako ogrzewącza w przemyśle celuloidu.

Obrabianie celuloidu musi wykonywanem być w granicach bardzo wąskich, gdyż zaczyna on mięknąć dopiero w temperaturze 120°, a zapala się na powietrzu w temperaturze 137°. Dotychczas używano parę wodną pod ciśnieniem, aby otrzymać żądane temperatury.

Times Engineering Supplement wykazuje, że w Stanach Zjednoczonych używają obecnie z wielkiem powodzeniem ogrzewające płytki elektryczne, które pozwalają na bardzo dokładną i ekonomiczną regulacyę temperatury. *inż. M. Pojawski.*

PRZEGLĄD LITERATURY NAUKOWEJ.

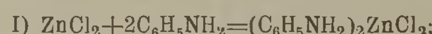
Chemia teoretyczna i fizyczna.

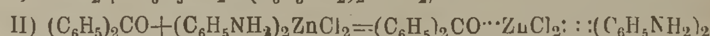
Żelazo w czystych metalach. W kwietniowym zeszycie *„Annalen der Physik"* ogłasza Morris Owen dalszy ciąg swych badań nad termomagnetycznemi własnościami pierwiastków. Żelazo określano kolorymetrycznie według Lunge'go za pomocą rodanku. Wykryto następujące ilości żelaza w metalach, otrzymanych z największych fabryk chemicznych specjalistów. A więc *Be*—4% Fe (w stanie związku); *V*—8,5% Fe (w stanie mieszaniny); *Cr* (Kahlbauma według Goldschmidta)—0,53% Fe (w stanie mieszaniny); *Sr* (Merck)—0,53% Fe; *Er* (Merck), metal w proszku—0,2% Fe; *U*—(Kahlbauma według Moissana)—0,75% Fe; *Ca*—0,16% Fe; *Al*—0,15% Fe (w stanie $FeAl_3$). W *Ta*, *Ir*, *Te*,—żelaza nie wykryto. *A.*

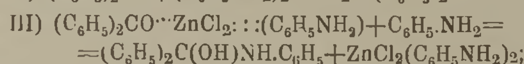
Absorbcya barwników przez piasek i włókna naturalne. W. P. Dreaper i W. A. Davis. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 31. 100). Gdy będziemy przepuszczać roztwór wodny błękitu mocnego przez warstwę czystego piasku, wówczas pewna oznaczona ilość barwnika zostanie zaabsorbowaną i roztwór przechodzący przez piasek w początku będzie bezbarwnym. Przy stosowaniu wodnych roztworów alkoholowych ilość absorbowanego barwnika zmniejsza się z powiększeniem zawartości alkoholu i przy 38% alkoholu absorbcya zupełnie ustaje. Piasek można zastąpić bawełną lub jedwabiem, o ile przez dostateczne rozdrobnienie włókien i ściśnięcie przeszkodzi się tworzeniu przepuszczalnych kanałów. Jeżeli wykreślimy osie rzędne dla piasku, bawełny i jedwabiu i na jednej z nich oznaczymy procentową zawartość alkoholu w roztworze, a na drugiej odpowiednie ilości bezbarwnych roztworów przechodzących przez warstwy, to otrzymamy 3 proste, które się schodzą prawie w jednym punkcie (40—45% alk.). Jednakowe działanie koncentracyi alkoholowej wskazuje więc, że rodzaj roztworu ma bardzo duże znaczenie dla absorbcyi barwnika. Dla jednakowych wielkości wagowych piasku, bawełny i jedwabiu zaabsorbowane ilości barwnika przedstawiają się jak 1:41,83:43,40. *Pał.*

Studya nad chlorkiem cynku, jako środkiem kondensacyjnym. G. Reddelien. (*Liebigs Ann.* 388, 165). Przy kondensacyi z wydzieleniem wody chlorek cynku wywiera działanie, jako bardzo hygroskopijna, łatwo chłonąca wodę substancya. Jednakże bardzo jest prawdopodobnem, że w niektórych wypadkach pożądana kondensacya zachodzi nie przez związanie wody za pomocą $ZnCl_2$, lecz przez wydzielenie się pary wodnej Pozwala to przypuszczać, że $ZnCl_2$ może wywierać działanie odwadniające prócz swej hygroskopijności jeszcze i przez inne swoje własności, być może przez własności katalityczne. Reddelien zauważył cały szereg takich przypadków przy kondensacyi aromatycznych ketonów z aminami. Aldehydy i ketony nie reagują z aniliną w temp. 160°, lecz w obecności małych ilości $ZnCl_2$ powstają w wielkich ilościach połączenia ketonoanilowe, przyczem gwałtownie wydziela się para wodna. Taki przebieg reakcyi możemy zauważyć przy wszystkich aminach, które z $ZnCl_2$ wytwarzają związki przyłączenia, podczas gdy u aminów nie tworzących tych połączeń zachodzi reakcya ta tylko w wyższej temperaturze i wobec większych ilości $ZnCl_2$ lecz bez wydzielania się pary wodnej. Podobną rolę, jak $ZnCl_2$ odgrywają małe ilości połączeń tego ostatniego z aminami. Ponieważ te podwójne połączenia są bardzo stałe i nie hygroskopijne, więc wydzielanie się wody przy kondensacyi, może być czynnością wtórną.

Mechanizm kondensacyi Reddelien przedstawia w sposób poniżej wzmiankowany, przyjmując, że jako produkt przejściowy powstaje połączenie chlorku cynku z ketonem i aminem, które następnie zostaje rozłożone przez nadmiar aniliny. Jako przykład niech nam posłuży reakcya katalityczna zachodząca między benzofenonem i aniliną:


I) $ZnCl_2 + 2C_6H_5NH_2 = (C_6H_5NH_2)_2ZnCl_2$;


II) $(C_6H_5)_2CO + (C_6H_5NH_2)_2ZnCl_2 = (C_6H_5)_2CO \cdots ZnCl_2 \vdots\vdots (C_6H_5NH_2)_2$


III) $(C_6H_5)_2CO \cdots ZnCl_2 \vdots\vdots (C_6H_5NH_2) + C_6H_5.NH_2 =$
$= (C_6H_5)_2C(OH)NH.C_6H_5 + ZnCl_2(C_6H_5NH_2)_2$;


IV) $(C_6H_5)_2C(OH)NH.C_6H_5 = (C_6H_5)_2C{:}NC_6H_5 + H_2O$.

Przeprowadzone badania nad innemi solami w tych samych warunkach doprowadziły do następującego zestawienia (w procentach wyrażoną jest wydajność połączenia ketonu z aniliną):

Katalizator	Wydajność	Katalizator	Wydajność	Katalizator	Wydajność
$ZnCl_2A_2$	37%	$CdCl_2A_2$	4%	$MnCl_2A_2$	14%
$ZnBr_2A_2$	35%	$CdBr_2A_2$	13%	$CoCl_2A_2$	16%
ZnS_2A_2	35%	CdS_2A_2	30%	$NiCl_2A_2$	2%
$Zn(CNS)_2A_2$	15%			$CuCl_2A_2$	7%

$Zn(CN)_2$ ZnF_2, $SnSO_4A_2$ $Zn(No_3)_2$, $Zn(CH_3COO)_2A_2$, $HgCl_2A_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ i $AlCl_3$ nie wywierają katalitycznego działania. *rp.*

Elektroosmoza i stężenie elektrolitów. J. O. Wakelin Barrat i A. B. Harris *(Ztsch. f. Elektrochem.* 18, 221). Zależność elektroosmozy od koncentracyi i istoty elektrolitów jest dotychczas mało znana. To pobudziło Barrata i Harrisa do badań w tym przedmiocie. W tym celu przedzielili oni dwie 1cm-owe rurki szklane przeponą (papierem pergaminowym, warstwą 10% żelatyny, i $1^1/_2$% agaru) i napełnili je badanemi rozcieńczonemi roztworami. Rurki zaopatrzone były w elektrodę (miedź lub srebro), ponad którą znajdowała się warstwa dobrze przewodzącego roztworu soli, miedzi lub srebra. Na skali można było odczytać ilość roztworu, przechodzącego przez przeponę w jednostkę czasu po włączeniu prądu. Różnica potencjałów wynosiła dla żelatyny i agaru około 4 V na 1 cm, dla pergaminu 23—28V; siła prądu wahała się między częścią miliamp. a mniej więcej 0,1 amp. Elektrolitami były zwykłe kwasy, zasady i sole. Rezultaty podano w tabelkach i krzywych; dały one obraz następujący: wobec żelatyny zależnie od istoty elektrolitu jony wędrują ku dodatniemu lub ujemnemu biegunowi; Na_2SO_4. NaOH i $NaNO_3$ wędrują ku biegunowi ujemnemu, zaś HNO_3, $Cu(NO_3)_2$ i $Al(NO_3)_3$ wędrują ku biegunowi dodatniemu. Elektroosmoza wzrasta niemal proporcjonalnie do stężenia a więc i do siły prądu. Wobec agaru i pergaminu wszystkie roztwory wędrują ku biegunowi ujemnemu. Wobec agaru ilość przeprowadzonego płynu przebiega w określonem stężeniu przez pewne maximum. *w.*

Chemia analityczna.

Sposób do szybkiego oznaczenia węgla w ferrochromie. F. Gercke i N. Patzukow. (*Stahl u Eisen* 32, 439). Poniżej przytoczony, uproszczony sposób Konek'a do oznaczenia węgla w szlakach i w popiele, daje się z dobrym skutkiem stosować do oznaczania węgla w ferrochromie. 0,2 gr. ferrochromu bardzo drobno sproszkowanego w moździerzu agatowym mieszamy z 10-ciokrotną ilością Na_2O_2 w tyglu porcelanowym, pojemności około 20cm³, przykrywamy go i wstawiamy do większego żelaznego lub niklowego tygla, przykrytego dla ochrony przed płomieniem gazu i zawieszonego w wyciętym otworze azbestowej płytki. Podgrzewamy 10 minut do żaru ciemno-czerwonego (koło 500⁰), chłodzimy go po zupełnem stopieniu w eksikatorze i wprowadzamy razem ze stopem do okrągłej kolbki z szeroką szyjką, zaopatrzoną korkiem z dwoma otworami. Przez jeden przechodzi rurka z wapnem sodowanem, do której jest przytopiony lejek z kurkiem; przez drugą przechodzi rurka ołowiana zaopatrzona w zwrotną chłodnicę w aparat do osuszania (według Winklera ze stęż. H_2SO_4), w rurkę z wapnem sodowanem (do ważenia CO_2) i w aspirator. Przez lejek wprowadzamy kroplami H_2SO_4 (1:1). Zawartość CO_2 wNa_2O_2 oznaczamy osobno. *Pał.*

Sposób odróżnienia sterylizowanej mąki kostnej od niesterylizowanej. Ed. Polenske. (*Arbb. Kais. Gesundh.-Amt.* 38, 559). Sposoby odróżnienia na podstawie bakteryologicznej nie są pewne, ponieważ nawet sterylizowana mąka może zawierać zarodki, które się dostały podczas pakowania lub podczas przechowywania w workach. Najlepszy sposób, jak dotąd, opiera się na tej zasadzie, że sterylizowana mąka posiada ścięte białko, które jest w zimnej wodzie nierozpuszczalne. 10 gr. mąki kostnej ługujemy, ciągle wstrząsając, 30cm³ zimnej wody przez 24 godzin i następnie płyn ten filtrujemy. 10cm³ przesączu zakwaszamy 2 kroplami kwasu octowego i podgrzewamy przez $^1/_2$ g. na łaźni wodnej o 95⁰. Kłaczkowate wydzieliny na dnie wskazują na obecność białka. Mąka sterylizowana daje w tych samych warunkach przezroczysty płyn lub małe, lecz nie kłaczkowate zmętnienie, które się po wielu godzinach osadza jako bardzo drobna ziarnista substancya. Kłaczkowaty osad w każdym razie poddajemy reakcji biuretowej i Millon'a. Przesącz do badanej mąki kostnej powinien reagować neutralnie.

Przytoczony powyżej sposób może mieć miejsce tylko wówczas, jeśli przy sterylizacyi poddano kości temperaturze co najmniej 70⁰. *Pał.*

Wygodny i prędki sposób oznaczania tanniny w roztworach, zwłaszcza w winie. Philoppe Malvezin. (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* 29, 539). Ogrzewamy przez 5 minut do wrzenia 10cm³ wina z 10cm³ roztworu amoniakalnego octanu cynku, płyn wylewamy na gładki filtr o średnicy co najmniej 10cm, przemywamy kolbkę i filtr destylowaną wodą, wprowadzamy lejek razem z osadem do kolby o pojemności 200cm³ i rozpuszczamy osad na filtrze rozcieńczonym kwasem siarkowym. Tak otrzymany roztwór mianujemy $^1/_{10}$n $KMnO_4$ w 60—70⁰. Wina czerwone dają roztwór koloru czerwonych porzeczek, zabarwiający się przy mianowaniu początkowo na złoto-żółty później na blado-żółty kolor. Roztwór $^1/_{10}$n $KMnO_4$ trzeba dodawać po pięć kropli i mianowanie przerwać jeśli płyn zachowuje zabarwienie różowe conajmniej 3 minuty. Zawartość taniny w litrze wina otrzymujemy przez pomnożenie ilości cm³ $^1/_{10}$n $KMnO_4$ przez 0,120. *Pał.*

Oznaczenie ilościowe bakterji gnilnych w kale. H. A. Mattill i P. B. Hawk. (*Journ. of. Exper. Medicine* 14 433). 2 gr. świeżego kału mięszamy z 0,2% HCl aż do wytworzenia równomiernej emulsyi i dajemy na centryfugę. Powtarzamy ten proces jeszcze 2 razy. Płyny zawierające bakterye w zawieszeniu łączymy ze sobą, koncentrujemy i traktujemy alkoholem. Po dłuższem staniu znowuż poddajemy wirowaniu i w osadzie oznaczamy zawartość azotu według Kjeldahl'a. Oznaczenie zabiera koło 5-ciu dni czasu. *Pał.*

Oznaczenie ilościowe kwasu l-β-oksymasłowego w moczu i we krwi. Bruno Oskar Pribram. *(Ztschr. f. exper. Path. u. Ther.* 10, 279). Kwas krotonowy, powstający podczas destylacyi kwasu β-oksymasłowego w roztworze siarkowym ilościowo przyłącza 2 atomy bromu. Przemiana kwasu β-oksymasłowego w lotny kwas krotonowy zachodzi najlepiej w obecności kwasu siarkowego o 58—60% wagowych. Do destylatu dodajemy mianowanego roztworu bromu w nadmiarze i nadmiar ten mianujemy roztworem tiosiarczanu. Przy oznaczaniu kwasu β-oksymasłowego w moczu diabetyków metoda się trochę komplikuje wskutek obecności fenolów i cukru. Unikamy wówczas trudności w oznaczeniu, przez wyciągnięcie eterem moczu uprzednio nasyconego siarczanem amonu i zakwaszonego kwasem siarkowym. Oznaczenia dokonywamy w wyciągu eterowym. Krew przed oznaczeniem pozbawiamy białka za pomocą 6 ciokrotnej ilości alkoholu. *Pał.*

Chemia nieorganiczna.

O składnikach ozonu. C. Harries. (*Ber. d. d. chem. Ges* 1912, 936—945). Autor zajmujący się od szeregu lat badaniami dotyczącemi działania ozonu na rozmaite połączenia nienasycone wypowiedział przypuszczenie, że ciało to nie jest jednolite i że prócz O_3 w mieszaninie gazowej, zawierającej ozon, znajduje się też O_4. Metody analityczne nie pozwalają na dokładne odróżnienie, a przeto i oznaczenie tych dwu odmian tlenu, ponieważ O_4 rozkłada się prawdopodobnie na O_2+2O. wobec czego $2O_3$ mogą uchodzić za 1 O_4. Zwłaszcza dotyczy to mieszanin niezbyt stężonych (12—14%). Wpływ oczyszczenia tlenu ozonizowanego za pomocą ługu i stęż. kwasu siarkowego uchylał się dotychczas od zbadania wobec złożoności związków nienasyconych (kwasów) poddawanych jego działaniu. Obecnie autor z kilku

współpracownikami na szeregu ciał prostszych udowodnił niezbicie, że nieoczyszczony ozon zawiera znacznie więcej O_4 niż oczyszczony, wyosobnił bowiem dwa rodzaje związków ozonu: jedne z przyłączoną do podwójnego wiązania cząsteczką O_3, drugie—z cząsteczką O_4; pochodne takie przygotował z symetrycznego butylenu, cykloheksenu, pinenu, citronellolu, cholesteryny i z kauczuku. Każde z tych ciał daje ozonid i dioksozonid, przytem jedno i dwucząsteczkowe ich izomerony—zależnie od stopnia oczyszczenia ozonu, jego stężenia i innych warunków reakcji.

Praca powyższa dała też m. i. dowód pewny, że w cząsteczce cholesteryny jest tylko jedno wiązanie podwójne.

dr. A. J. G.

Budowa wody. Jacques Duclaux. (*Journ. de chim. physique* 10, 73). Uprzednie badania Duclaux nad budową wody doprowadziły do następujących wniosków. Rozpuszczona w hydrolu cząsteczka lodu ująć się da pod postacią wzoru $(H_2O)_9$, albo $(H_2O)_{12}$. Ciepłota depolimeryzacyjna rozpuszczonej cząsteczki lodu wynosi około 4000 cal. Litr wody zawiera w temp. 0° mniej więcej 200 gr. lodu; około 0° zmniejsza się ta ilość o 4 gr. na każdy stopień podwyższonej temperatury. Ciepło właściwe rozpuszczonego lodu równa się 0,62, ciepło właściwe polimeryzowanej wody=0,99. Wyprowadzone z cyfr tych ciepło właściwe wody zwykłej jest identyczne z cyfrą, otrzymaną przez Barnes'a. *w.*

Prosta metoda pamięciowa, dotycząca ciężaru właściwego i procentowości wodnych roztworów siarczanu glinu. J. F. Sacher (*Farben Ztg.* 17, 1272). W temper. 15° całość procentowości wodnego roztworu siarczanu glinu równa się dwu pierwszym cyfrom ułamka gęstości, a trzecia cyfra ułamka gęstości=7, przyczem całe cyfry procentowości zastąpić należy cyfrą 01. Dokładność $\pm$0,0006 do wartości ciężaru właściwego zawartości siarczanu glinu w roztworach; np. 1, 2, 5, 10, 16 i 25% odpowiadają gęstości 1,0170; 1,0270; 1,0569, 1,1071; 1,1668; 1,2572. W temper. 25° pierwsze dwie cyfry ułamka ciężaru właściwego równają się cyfrom procentowym; dokładność $\pm$0,002. Gęstości dla 5, 15, 25% wynoszą np. 1,0503; 1,1522; 1,2483.

w.

Przemiana różnych gatunków węgla w grafit. W. C. Arsem. (*Journ. of Ind. and Engin. chem.* 3, 799). Wszystkie gatunki węgla osiągają przy nagrzewaniu powyżej 3000° w krótkim przeciągu czasu (mniej niż 15 minut) najwyższą swą gęstość która w obecności nieznacznych ilości substancji mineralnych ulega zmianie. Czysty koks naftowy bez popiołu może być łatwo zamieniony na grafit, natomiast sadze z lampy pozbawione popiołu nawet w obecności różnych tlenków nie dają grafitu. Jeżeli węgiel grafitowy zawiera jeszcze popiół, to przemiana w grafit jest niezupełną i zależną od ilości popiołu, najwyższa osiągnięta gęstość wynosiła 2,18 (po usunięciu części popiołu), (gęstość grafitu=2,25—2,26). Koks z odlewni, zawierający 10% popiołu już się lepiej zamienia w grafit (D=2,225). Djament nie zamienia się na grafit, a powstaje produkt, podobny do koksu o gęstości 1,915 Bezpostaciowy węgiel nie jest substancją jednolitą, lecz poczytywanym być musi za mieszaninę różnych gatunków węgla, złożonego z cząsteczek o różnych ilościach atomów i o różnolitej budowie. W różnych gatunkach węgla znajdują się różne ilości dających się zamienić na grafit cząsteczek. *w.*

Chemia organiczna.

O taninie i syntezie ciał do niej podobnych, Emil Fischer i Karol Freudenberg (*Ber. d. d. Chem. Ges.* 1912, str. 915–935). Adolf Strecker już w r. 1852 na podstawie rozległych badań wypowiedział zdanie, że tanina jest ciałem, w którego skład wchodzą cukier i kwas gallusowy. Z biegiem czasu ze względu na stosunkowo dodatnie wyniki prób otrzymywania ciał o cechach garbników z samego kwasu gallusowego porzucono ten pogląd i przyjęto powszechnie bez zastrzeżeń dla taniny wzór Schiffa, według którego jest ona kwasem dwugallusowym. Dopiero w ostatnich czasach coraz częściej zaczęto zwracać uwagę na niezgodność wzoru Schiff'a z własnościami związku, jakiemu przypisany został, zwłaszcza trudnem było objaśnienie nieznacznej kwasowości taniny, jej optycznej czynności i in. Fischer i Freudenberg również przeciwnicy wzoru Schiff'a wykonali badanie taniny z zamiarem udowodnienia poglądów Strecker'a i wyniki swe analityczne poparli szeregiem syntez ciał wielce do niej zbliżonych. Droga ich badań była następująca: taninę oczyszczali wszystkiemi znanemi dotychczas sposobami, analiza ciał czystych dała jednak liczby wahające się dla C pomiędzy 52,59 i 53,70%, dla H pomiędzy 3,24—3,40%. Otrzymane produkty badali na ich czynność optyczną i kwasowość i potwierdzili, a do pewnego stopnia wzbogacili wiadomości dotychczasowe o taninie. Drogą hydrolizy stwierdzili następnie, że oczyszczona tanina daje conajmniej 7—8% cukru gronowego. Składnik ten jest zdaniem autorów związany swemi grupami hydroksylowemi z karboksylową grupą kwasu gallusowego; dalej przypuszczają, że w tego rodzaju estrze na 1 cząsteczkę glikozy przypada 5 cząsteczek kwasu dwugallusowego, co odpowiada ciału o ciężarze cząsteczkowym 1700,4.

Próby syntezy ciał o cechach garbników wykonane zostały na podstawie dawniej już zebranych doświadczeń Fischer'a z okazyi badań nad polipeptydami: z kwasów gallusowego i p. oksybenzoesowego przygotowano pochodne karbometoksylowe, te chlorowano w celu otrzymania chlorobezwodników, które łączono z glikozą Z wytworzonych na tej drodze penta (trójkarbometoksygalloylo) glikozy i penta (trójkarbometoksyoksybenzoylo)—glukozy odczepiono kwas węglowy i otrzymano ciała o charakterze estrów: penta-galloyloglikozę i penta (p. oksybenzoylo) glikozę, wielce podobne do garbników; zwłaszcza własności pierwszych z tych związków zgadzają się prawie pod każdym względem z cechami taniny, jedynie kwasowość otrzymanego ciała jest nieco większa jak taniny. Metodę opisaną autorowie rozprzestrzenili tu na pochodną cukru (metyloglikozę) i na związek wprawdzie prostszy od cukru, lecz przypominający go pod względem budowy: glicerynę, a to ze względu na możliwość zbliżenia się na tej drodze w pierwszym wypadku do naturalnej taniny, w drugim zaś do procesów zachodzących przypuszczalnie w organizmach zwierzęcych. Badanie powyższe jest początkiem obszernych, a obiecujących studjów w kierunku fizjologiczno chemicznym. *dr. A. J. Goldsobel.*

Odróżnianie aldoz od ketoz. Mario Betti *Gaz. chim. ital.* 42, I, 288). Betti omawia znane metody odróżniania aldoz od ketoz, polegające przeważnie na różnorodnej odporności przeciw środkom utleniającym, tak np. ketozy dają z mety lofenylohydrazyną osazony, podczas, gdy aldozy dają tylko hydrazony. W ten sam sposób zachowują się one względem innych drugorzędowych asymetrycznych hydrazyn o typie $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}\!\!>N - NH_2$. Zróżnicowanie wobec kwasów hydrazydów jest jeszcze większe. Aldozy dają dobrze scharakteryzowane hydrazony, podczas gdy ketozy zostają nienaruszone. Betti badał zachowanie się ketoz i aldoz wobec β-naftolobenzylaminy. Zasada ta łączy się z aldozami, tworząc krystaliczne połączenia o typie aldehydo-aminowym, podczas gdy na ketozy zasada ta nie działa. *w*

O wzorach graficznych Loschmidt'a, przyczynek do historji teorji benzolowej. Richard Anschutz. (*Ber. d. deutsch. Chem. Ges.* 45, 539). Z okazji badań nad wpływem Kekulego na rozwój graficznych wzorów chemicznych i modelów atomów, zapoznał się Anschütz z niemal nieznaną zupełnie broszurą fizyka wiedeńskiego Józefa Loschmidta (Chemische Studjen, 54 stronice Wiedeń 1861 r.), w której autor pod koniec swej pracy wypowiada poglądy na budowę substancji aromatycznej; przy większem rozpowszechnieniu broszury tej poglądy Loschmidta niewątpliwie przyczyniłyby się wiele do rozwoju chemji aromatycznej. Loschmidt wyprowadził swe wzory graficzne z pojęć nad budową cząsteczki, wzory te i dziś zasługują na uwagę. Poglądów Loschmidt'a w krótkim referacie streścić niepodobna. *W.*

PRZEMYSŁ i HANDEL.

Przemysł chemiczny w Grecji.

Przemysł chemiczny w Grecji datuje się od jakichś 20-tu lat i przez ten czas tak szybko się rozwinął, że prawie wszystkie działy jego są tam już reprezentowane. Bardzo wiele przyczyn sprzyjało temu rozwojowi: gotowość kapitału, cła ochronne, dalej wykształcenie za granicą chemików i inżynierów, którzy po powrocie do ojczyzny mogli z powodzeniem wytworzyć lub poprowadzić pojedyńcze działy przemysłu chemicznego.

Grecja obecnie posiada jedną fabrykę kwasu siarkowego i azotowego, wytwarzającą kwas siarkowy z czystej siarki. Roczna produkcja jej wynosi około 1500 tonn Fabrykę tę w roku obecnym przekształcają dla przerobu na kwas siarkowy pirytów otrzymywanych z Hermioni w Peloponnezie, a zawierających 46—48%S, małe ilości Cu, i wolnych od arsenu Produkcja roczna będzie podniesiona do 10000 tonn. Połowa tego kwasu pójdzie na wyrób HCl, HNO_3, $FeSO_4$, $CuSO_4$, kwaśnego winianu, chlorku bielącego itd. Nadmiar przypuszczalnej produkcji mają eksportować do Turcji i do Egiptu.

Ma powstać jeszcze jedna fabryka superfosfatów nad rzeką Gorgopotamos. W fabryce tej mają też wprowadzić wyrób węgliku wapnia, ponieważ artykuł ten w bardzo znacznych ilościach jest sprowadzany z zagranicy.

Jedna duża i wiele małych fabryk materjałów wybuchowych wytwarzają proch, dynamit, patrony, rtęć piorunującą i małe ilości prochu bezdymnego. Produkcja w zupełności pokrywa zapotrzebowanie własne i nawet część idzie na eksport.

Dziesięć dużych i około 15 małych fabryk wyrabiają spirytus wyłącznie tylko z produktów winnej macicy. Produkcja roczna wynosi około 20 miljonów czystego alkoholu, nie wliczając w to wódki i koniaku. Pozostaje przytem około 1000 tonn winianu wapnia, z którego jak również z drożdży winnych otrzymują winiany kwaśne i kwas winowy. Spirytus ma zastosowanie głównie w kraju, służy do wyrobu likierów, do oświetlania i ogrzewania. Część spirytusu również idzie na eksport.

Dwie większe i kilka małych fabryk siarczku węgla wytwarzają rocznie do 1000 tonn CS_2. Większa część ma zastosowanie w kraju przy produktach olejowych otrzymywanych z różnego rodzaju ziarn. Zresztą wysyła się dużo tego produktu do Turcji.

20 większych i wiele małych fabryk dostarcza mydła przerabiając głównie oliwę. Roczna produkcja mydła żółtego i zielonego wynosi więcej niż 20000 t Większą część produkcji pochłania konsumcja miejscowa, jednakże bardzo dużo tego produktu, wskutek swojej taniości, eksportuje się do najrozmaitszych krajów i nawet do Ameryki. Eksport w roku zeszłym zmniejszył się nieco wskutek wysokich cen na oliwki, spowodowanych nieurodzajem.

Dwie fabryki świec stearynowych otrzymują stearynę z tłuszczu zwierzęcego, a parafinę z pozostałości od destylacji drzewa. Produkty tego przemysłu są zabezpieczone od konkurencji zagranicy przez cła ochronne, jednakże zużycie krajowe coraz więcej słabnie wskutek wprowadzenia innych rodzai oświetlenia, a głównie spirytusowego. Część produkcji wysyła się do Turcji.

Jedna fabryka zapałek chociaż zabezpieczona przez grecki państwowy monopol, jednakże nie może podołać swemu zadaniu i w zupełności pokryć zapotrzebowania krajowego. Zmuszona więc jest uzupełniać swoją produkcję przez obstalunki z zagranicy.

Przed 15-tu laty była założona cukrownia otrzymująca cukier z buraków. Produkcja roczna cukru dochodziła tylko do 2500 t., nie była więc wystarczającą do pokrycia konsumcji krajowej. W ostatnich latach planowano otwarcie drugiej cukrowni i porobiono próbne zasiewy buraków cukrowych w paru miejscowościach Peloponnezu. Projekt ten wszakże został zarzucony, ponieważ oczekiwania co do wydajności kultur buraczanych zawiodły. Stracono więc duże sumy i sprawa naprzód się nie posunęła, nie biorąc pod uwagę naturalnie pomocy, z jaką przyszło państwo, oswobadzając całe to przedsięwzięcie od podatków. Zapoczątkowana w r. 1909 próba wprowadzenia monopolu na cukier choć spełzła na niczem, jednakże pociągnęła za sobą bardzo życzliwie przyjętą inicjatywę do odstąpienia całej tej sprawy państwu.

Trzy fabryki cukru skrobiowego, gronowego i syropu przerabiają kukurydzę i mąkę kartoflaną Jedna z tych fabryk przerabia również pszenicę i ryż na krochmal. Produkcja ta ma niewielkie i tylko lokalne znaczenie.

Fabryka farb anilinowych przerabia półfabrykaty sprowadzane z zagranicy. Produkcja jej zużywa się w kraju i nie jest wystarczającą by pokryć całkowite zapotrzebowanie.

Farbiarni jest ogromna ilość i nietylko w Atenach i Pireusie, lecz i w innych miastach greckich. Są to przeważnie małe fabryczki. Specjalnie w Atenach farbiarstwo datuje się od bardzo dawna.

8 wielkich i dużo małych garbarni przerabia skóry wołowe, owcze, cielęce i koźlęce. Do garbowania używane są przeważnie kora sosnowa i vallonea (wallony). Dwie fabryki wytwarzają skóry dla rękawiczek sposobem ałunowym. Jedna fabryka pracuje zupełnie nowożytnie i sposobem chromowym i otrzymuje skóry kozłowe szare, czarne i innych kolorów. Greckie garbarnie wszakże nie mogą pokryć zapotrzebowania na skórę wierzchnią lepszych gatunków (Oberleder), i z tego powodu zagranica dowozi duże jej ilości. Jednakże produkcja skóry spodniej zwyczajnej (Unterleder) wystarcza w zupełności na własne potrzeby.

Destylarnie żywicy sosnowej powstałe w ostatnim dziesiątku lat znajdujemy w wielkiej liczbie w różnych częściach kraju. Otrzymują one terpentynę i kalafonię bardzo dobrej jakości i w większych ilościach. Produkty tego przemysłu eksportuje Grecja do Niemiec, Rosji i Austro-Węgier, gdzie są bardzo poszukiwane, zwłaszcza że przemysł ten ledwo może wystarczyć znacznemu popytowi.

Destylarnia drzewa założona przed paru laty trudni się z powodzeniem otrzymywaniem octu drzewnego i acetonu, które znajdują zastosowanie w kraju.

Znajdują się tam jeszcze małe fabryczki dla otrzymywania bieli ołowiowej, artykułów antyseptycznych, lakierów do obuwia, które także należą do chemicznego przemysłu.

Dwie fabryki cementu produkują 25000 t. cementu portlandzkiego rocznie. Część tej produkcji eksportuje się do Turcji, jednakże główna część zużywa się w kraju. Grecki produkt jest bardzo dobry do budowli żelazno betonowych.

Jedna huta szklana produkuje szkła i klosze do lamp, klosze do owoców itd. Chociaż interesy tej fabryki nie stoją tak dobrze jak dawniej, jednakże bardzo duże cła ochronne zabezpieczają ją od konkurencji i umożliwiają jej egzystencję. Znajduje się obecnie w budowie fabryka szkła zielonego, która ma zamiar produkować flaszki, balony do kwasów, wanny itd.

rp.

Minerały chromowe.

Rozpowszechnienie i użytkowanie.

Minerały chromowe nie są liczne. Najważniejszy z nich chromit, albo żelaziak chromowy, składa się z tlenku żelazawego, FeO, i tlenku chromowego, Cr_2O_3; teoretycznie zawiera on 46,4% chromu metalicznego; jeden lub obydwa tlenki metalów mogą być zastąpione w nim magnezją, wapnem, krzemionką lub glinką. Jako źródło chromu uważane są i minerały żelazne

chromonośne; w ostatnich czasach zaczęto na wielką skalę eksploatować takie rudy w Grecji. Ruda żelazna tego rodzaju zawiera przeszło 30% żelaza, a chromu 3%. Dwa te minerały stanowią wyłączny obecnie materjał użytkowany do techniki, aczkolwiek mamy jeszcze i inne minerały, bardziej obfitujące w chrom, są one jednak rzadkie, jak krokoit czyli chromian ołowiu, $PbCrO_4$, z zawartością 31,1% Cr_2O_3, diopsyd chromowy, mika chromowa i inne. Pokłady chromitu, posiadające znaczenie dla techniki są niezbyt liczne. Chromit występuje zazwyczaj w masach ziarnistych lub ziarnach w skałach ogniowych, obfitujących w magnezję jak perydat, w produkcie rozkładu skał oliwinowych, serpentynie. Spotyka się w osadach aluwjalnych w różnych punktach ziemi, ale zwykle w zbyt drobnych ilościach, by się opłacała eksploatacja. Wyjątek może stanowią niektóre pokłady w Nowej Kaledonji i Azji Mniejszej. Często w aluwjuwialnych osadach towarzyszy chromitowi platyna, osobliwie na Wschodzie, na Uralu, ale zdarza się coś podobnego i w Kalifornji. Główne źródła chromu stanowią chromity Azji Mniejszej i Nowej Kaledonji, w innych krajach produkcja ma znaczenie przeważnie lokalne. W Europie chromit posiadają Austro-Węgry, występuje on w Styrji Górnej koło Kranbachu eksploatowano go, w Gulsen; zbyt mała zawartość jego w skale zmusza do koncentrowania sztucznego. Lepszym gatunkiem rudy może się pochwalić Bośnia, występuje on koło Banialuki nad granicą serbską; około Dubosticy pokłady zajmują 114km². Na Węgrzech chromit w Orsowie zawiera 40% tlenku chromowego; w znacznej ilości znajduje się w serpentynie na lewym brzegu Dunaju; eksploatowano go w Ogradinie, Dubowie, Pławiszawicy, Osowicy, Eibenthalu. Wielka Brytanja nie obfituje w chromit, znaleźć go można w Bauffshire pod Portsoy, na wyspach Szkockich w Unst i Fellar, między Heog i Keen Hills minerał tworzy masę 86 stóp długą a 60 szeroką W Norwegji niewielka produkcja istnieje w Drontheim i Roerans Na Śląsku dolnym, około Świdnicy występują znaczne pokłady chromitu ale pośledniejszej wartości; zawartość jego sięga od 35 do 42% tlenku chromowego obok 19—22% glinki i tyleż tlenku żelazowego. Próby eksploatacji zaniechano. Na Śląsku Górnym natrafiono na chromit pod Frankensztajnem. W Grecji, jak już wzmiankowaliśmy, niedawno odkryto znaczne ilości minerałów żelaznych, zawierających chrom. Najważniejsze pokłady ich są na północ od Aten, nadto w Beocji i Lokrydzie. W r. 1907 wywieziono 185000 tonn minerału. Nadto z Lamji wywożono chromit, który zawiera 30—50% tlenku chromowego. Rosja posiada dość znaczną produkcję chromitu na Uralu: 50 kopalń chromitu w okręgu uralskim eksportują 25000 tonn rocznie. Chromit w masach ziarnistych znajduje się koło Jekaterynburga. Jedna fabryka dwuchromianu pod Ełabugi nad Ramą zużywa do 2000 tonn rocznie. W Azji pierwsze miejsce pod względem produkcji chromitu zajmuje Azja Mniejsza, produkcja jej przewyższa zresztą produkcję innych krajów wogóle, nadto surowy materjał jest bardzo delikatny, bez większych domieszek krzemionki i skały, a zawiera do 52% Cr_2O_3; nadaje się doskonale do fabrykacji dwuchromianu. Indje posiadają chromit w Beludżystanie, pozatem w państwie Mysory, wreszcie w ostatnich latach znaleziono znaczne pokłady w prezydenturze Bombaju. Odkryto chromit alluwjalny na Cejlonie, w północnej części Bornea brytańskiego. W Japonji eksploatowano chromit w licznych miejscowościach, ale obecnie produkcja zwęża się; najważniejsza kopalnia Wakamatzu leży w prowincji Hoki; minerał tamtejszy zawiera średnio 40% Cr_2O_3, produkcja w r. 1908 wynosiła 2004 tonn. (dok. nast.) *h.*

Przemysł kamforowy w Japonji.

Według doniesienia angielskiego konsulatu żalili się japońscy rafinerzy swemu rządowi, że zmuszeni są płacić drożej za surową kamforę, mianowicie o 5,80 jenów na 100 kinów (kołobokę), niż ich konkurenci w Europie i Ameryce. Z tego powodu rząd japoński, właściciel monopolu kamforowego na Formozie (i innych japońskich wyspach) podwyższył cenę kamfory (dla marki „BB") z 7f. sterl. 5 sz. na 7f. st. 10 sz. Japońską produkcję kamfory oceniali w r. 1910 na 7,706000 f. Wysłano w r. 1910 z Formozy następujące ilości kamfory: do Stanów Zjednoczonych 2,942800, do Niemiec 1,808000, do Francji 908667, do Anglji 542400, do Indji 249333, razem 6,451200 f. i do japońskich miejscowości 35072 f Próby otrzymania kamfory przez destylację liści drzewa kamforowego znajdują się jeszcze w stadjum początkowem. Olej kamforowy otrzymywany na Formozie idzie do Japonji w celu wydobycia znajdującej się w nim kamfory. Lasy południowej części Formozy, skąd głównie jak dotąd otrzymywano kamforę, na 100 cz. kamfory dostarczają 400 cz. kamforowego oleju, podczas gdy w nowszych czasach lasy na północnej części wyspy zabezpieczone przed najściem dzikich pędów, dają tylko 75 cz.

Produkcja złota na Uralu w r. 1911.

W r. 1911 w okręgu uralskim do którego należą: Perm, Wiatka, Tobolsk, Ufa, Orenburg i Turgai otrzymano następujące ilości złota:

Miejscowość	Pudów (16,38Kg)	funtów (409,4g).	złotników (4,27g.)	doli (0.044g.)
Perm	2	36	15	70
Czerdyń	3	28	72	70
Północne Wierchoturje	27	5	20	55
Południowe Wierchoturje	16	12	84	61
Południowy Jekaterynburg	73	1	4	14
Północny Jekaterynburg	46	2	21	85
Zachodni Jekaterynburg	21	38	43	32
Ufa	14	39	59	46
Mias	173	35	55	87
Wierchnie-Uralsk	52	34	9	48
Orenburg	58	2	42	33
Wiatka	—	—	—	—
Ural w ogólności	490	36	45	59

W porównaniu z rokiem ubiegłym otrzymano złota o 20 pudów 27 funtów i 67 złotników mniej. W miejscowości Mias, która wykazuje zwykle największą ilość złota, wydajność w roku 1911 znacznie spadła, mianowicie w porównaniu do r. 1910 o 17p., 7f., 89zł. i 85d.

W południowym Jekaterynburgu produkcja w r. 1911 również była mniejsza niż w r. 1910; mianowicie o 1p., 39f., 3zł 37 doli. Tak samo zaznaczył się spadek produkcji i większości pozostałych miejscowości. Jedynie tylko w pojedyńczych miejscach zauważono pewne podniesienie się jednakże nieznaczne np. w Ufie o 36f., 28zł. i w Permi tylko o 5f. 17zł *rp.*

Szwajcarski przemysł mydlany w r. 1911.

Produkcja i zbyt w szwajcarskim przemyśle mydlanym w r. 1910 były naogół dobre. Z tego też powodu i dowóz olei był większy niż w roku poprzednim. Jednakże import mydeł zagranicznych powiększył się, co tłomaczy się po części wzrostem konsumcji, po części silną konkurencją zagranicy zwłaszcza Marsylji, która z powodzeniem walczy z miejscowemi fabrykami, chociaż te ostatnie w zupełności zadaniu swemu odpowiadają i same mogą z łatwością pokryć zapotrzebowanie kraju. Wskutek silnej konkurencji miejscowych fabryk między sobą probowano unormować ceny sprzedażne, by ułatwić handel, lecz próba ta nieudała się, ponieważ fabrykanci nie trzymali się cen związkowych.

Przyczyny dla jakich może zagranica zwłaszcza Francja konkurować z powodzeniem z tak silnie rozwiniętym miejscowym przemysłem mydlarskim są następujące:

Po pierwsze cło na mydło sąsiednich państw jest znacznie wyższe niż szwajcarskie, zagranica więc łatwo bardzo może wprowadzać mydło do Szwajcarji, Szwajcarja zaś wywozić nie może. Po drugie szkodzą również stosunki frachtowe przewozowe. Te ostatnie są z tego powodu niewygodne dla miejscowych fabrykantów, że np. firma ze wschodniej Szwajcarji przy

wysyłce towaru do kantonów Bern lub Fryburg, musi płacić tyle, co i marsylska fabryka, prowadząca interesy w tej samej miejscowości. Po trzecie fabryczne prawodawstwo Francji jest o wiele mniej surowe, niż szwajcarskie. Wreszcie trzeba jeszcze wziąć pod uwagę, że, co się tyczy płacy i siły roboczej, zagraniczna konkurencja również zajmuje dogodniejsze stanowisko i że jeszcze bardzo wiele ludzi daje pierwszeństwo gorszym zagranicznym fabrykatom przed dobrymi miejscowymi.

W r. 1910 wzrosło również zastosowanie sprowadzanego z Niemiec mydła w proszku. Ceny rynkowe produktów surowych podlegały znacznym wahaniom. Wysokie ceny materjałów surowych są dla przemysłu mydlanego bardzo obciążające, ponieważ jest trudno odpowiednio podnieść ceny detaliczne gotowego już produktu. *rp.*

Wszechświatowa wytwórczość węgla kamiennego w r. 1910.

	r. 1910	r. 1909	Zmniejszenie (—) zwiększenie (+)	
Azya:	t	t		t
Chiny	14,591,000	12,840,000	+	1,751,000
Indje	12,092,416	11,870,077	+	222,339
Japonja	14,794,208	14,019,626	+	774,582
Australja:				
Nowa Połud. Walia	8,304,284	8,132,196	+	172,088
Nowa Zelandja	2,232,520	1,941,827	+	290,693
Pozostałe ziemie .	1,710,930	1,183,875	+	527,055
Europa:				
Belgja	23,127,230	23,561,125	+	433,895
Niemcy	221,986,376	217,322,270	+	4,664,106
Francja	38.570,473	37,971,858	+	598,615
Wielka Brytania z Irlandją . .	264,505,207	263,774,822	+	730,385
Włochy	400 000	395.600	+	4,400
Austro Węgry . .	39,214,399	39,842,749	—	6.8,350
Rosja	24,572,403	24,083,000	+	489,402
Szwecja	210,700	250,000	+	39,300
Hiszpanja . . .	3,550,000	3,520,000	+	30,000
Ameryka Północna:				
Kanada	13,011,266	9 446,633	+	3,564,633
Meksyk	2,450,231	919,338	+	1.530,893
Stany Zjedn. . .	441,617,075	402,981,688	+	38,635,387
Afryka Północna:				
Transwaal, Natal Kapska ziemia	5,500,219	4,940,192	+	560,027
Pozostałe kraje .	7,009,000	5,000,000	+	2,000,000
Razem . .	1,139,449,937	1,083,996,876	+	55,444,061

Zarys rozwoju chemii w Rosyi.

(Z odczytu wygłoszonego na Zjeździe im. Mendelejewa przez p. Walden).

W roku 1581 na wezwanie cara Iwana Groźnego przyby z Anglii aptekarz James Frencham i założył w Moskwie pierwszą aptekę.

Był to pierwszy w Rosyi człowiek, któremu nie obcą była chemja w tym znaczeniu, w jakim ją pojmowano w Zachodniej Europie. Epoka alchemji i wynalazków klasztornych minęła, nie wywołując w Rosyi najmniejszego echa. Chemja zjawiła się nagle jako dziecię lecznictwa pod komendą lekarza i apteki. Następnie blizko przez wiek cały apteka Frencham'a pozostała jedyną w Rosyi; dopiero Piotr Wielki rozkazał założyć jeszcze 8 aptek.

Godne zaznaczenia, że jakkolwiek alchemja nie była znana w Rosyi, jednakże przy dworach carów moskiewskich istniał urząd „alchimistów", którzy, jak się zdaje, spełniali funkcye pomocników aptekarzy.

Założenie przez Piotra Wielkiego Akademji Nauk stworzyło dla chemji możność samoistnej egzystencyi. Wśród profesorów trafiali się ludzie, których prace przetrwały do dziś dnia. Do takich należy zaliczyć: Gwelna (1727—1747), znanego więcej z prac botanicznych (Flora Sibirica). Za jego czasów nie istniało jeszcze laboratoryum chemiczne, którego założeniem zajął się Łomonosow (1745—1765). Szwedzki pastor Laksman (1770—1781) wprowadził w użycie siarczan sodu do stapiania masy szkła. Leman w roku 1766 dokonał analizy czerwonej rudy rtęciowej, znajdując w niej jednakże ołów, arszenik i siarkę.

Działalność tych chemików Akademji była skrępowana zależnością od władzy, która, zdaje się, niezbyt dokładnie pojmowała cel i znaczenie chemji.

Z pośród profesorów chemji Uniwersytetu Moskiewskiego (założonego w 1755 roku) w XVIII wieku niewielu zasługuje na wzmiankę. Np. Zybelin znany jest z tego, że w ciągu lat kilku był jedynym profesorem Uniwersytetu. Co prawda, to i liczba słuchaczów ograniczała się również do jednego studenta. Natomiast pewną spuściznę po sobie pozostawił demonstrator chemji i farmacyi Uniwersytetu Moskiewskiego aptekarz Bindheim, który zdołał otrzymać z buraków czysty cukier, oraz główny aptekarz petersburskiej apteki Model, który wykonał pierwszą analizę wody w Newie, opisał sposoby otrzymywania i oczyszczania boraksu i t. d.

W XVIII-m wieku oprócz urzędowych chemików zjawiają się i chemicy amatorzy. Do takich należał feldmarszałek Aleksy Bestużew, wynalazca znanych w lecznictwie kropel żelaznych—Tinctura Bestouchefii.

Wiek XVIII-ty może być uważany jako epoka przygotowawcza dla chemji w Rosyi: nietylko, że ukazali się pojedyńczy uczeni, znający chemję, lecz pojęcie o chemji przenika do warstw szerszych. Zjawiają się domorośli badacze i wynalazcy, jak np. Iwan Połzunow, który zbudował przyrząd do wdmuchiwania powietrza, mający zastosowanie w metalurgji.

W wieku XIX chemja wyodrębnia się ostatecznie i usuwa od wszelkiego wpływu medycyny i farmacyi. Rosyjskie słownictwo chemiczne, zapoczątkowane przez Łomonosowa ustala się pod wpływem prac Scherera, Sewergina, Zacharowa i Rejsse.

W pierwszej połowie ubiegłego stulecia zwracają na siebie uwagę następujący uczeni: Grotgus (teorya elektrolizy w roku 1840), Klaus (odkrycie rutenu w r. 1844), Jacobi (wynalazca galwano-plastyki w 1838 r.) wreszcie Zinin, do którego należy głównie zasługa pchnięcia chemji rosyjskiej na samodzielne tory.

W drugiej połowie XIX-go stulecia doniosłego znaczenia prace pozostawili:

Z chemji organicznej: Butlerow, Zajcew, Markownikow, Gustavson, Wagner, Bischof, Konowałow.

Z chemji fizycznej: Bekietow, Mendelejew, Mienszutkin, Kanonnikow i Ługinin.

W r. 1859 założono pierwsze pismo poświęcone chemji „Chemicznyj Żurnał" pod redakcyą Sokołowa i Engelharta. Wreszcie w r. 1878 powstaje stowarzyszenie chemików „Russkoje Chimiczeskoje Obszczestwo".

WIADOMOŚCI DROBNE.

Fabrykacya zapałek w Tientsinie. W Tientsinie znajdują się 3 fabryki zapałek: jedna, największa, znajduje się w rękach prywatnych, druga znajduje się w rękach rządowych, wreszcie trzecia jest własnością towarzystwa, w którem udział posiada rząd. Fabryka, znajdująca się w rękach prywatnych, mianowicie fabryka zapałek Peiyang, posiada nominalnie kapitał zakładowy 50,000 taelów, faktycznie jednak rozkupiono tylko 400 akcyi po 100 taelów, przyczem największą część akcyi posiadają założyciele fabryki. Budowę fabryki rozpoczęto w 1909 r., na jesieni zaś tegoż roku puszczono ją w ruch. W fabryce pracuje 80—90 dzieci, a tylko 10—20 dorosłych robotników. Prócz tego po domach kobiety lepią pudełka do zapałek. Dzieci oprócz mieszkania i życia otrzymują od fabryki dziennie 10 kop.; dorośli — około 35 kop. dziennie. Praca trwa 12 godzin, od 6 rano do 7 wieczorem, z godzinną lub 2-godzinną przerwą na obiad.

Fabryka ta produkuje tylko jeden gatunek zapałek małych, o 4 cm. długości i $2^1/_2$ mm.² w przecięciu. Materjały surowe, nie wyłączając drewien krajowych, sprowadza się przeważnie z Japonji. 16 maszyn do wyrobu zapałek poruszanych jest ręcznie. Obecnie dziennie produkcya wynosi w fabryce tej 23 skrzynie po 6 blaszanek, z których każda zawiera 2,400 pudełek po 120 zapałek; produkcya dzienna wynosi przeto około 300,000 pudełek. Koszta produkcyi skrzynki jednej wynoszą około 20—21 rb.; cena sprzedażna — około 23—24 rb. W detalu 10 pudełek zapałek tych kosztuje na miejscu nie całe $2^1/_2$ kop.

Drugim producentem zapałek w Tientsinie są państwowe zakłady przemysłowe *Shih hsi Kung chang*, posiadające specyalny oddział po temu. Zakłady te produkują 2 gatunki zapałek; małe, na wzór wytworów fabryki Peiyang, i większe, podobne do naszych. W fabryce pracuje 30—40 uczniów, którzy za wyjątkiem preparowania drzewa, spełniają wszelkie czynności w fabryce, nie wyłączając sklejania pudełek i pakowania. Wskutek tego produkcya dzienna nie jest znaczną, i wynosi jedną skrzynię, zawierającą 500 paczek po 10 pudełek. W handlu detalicznym paczka większych zapałek kosztuje około 5 kop.

Trzecią fabryką zapałek w Tientsinie jest fabryka *Hua Ch'ang* założona przez tow. akc. o nominalnym kapitale akcyjnym 150,000 taelów, z czego wpłacono tylko połowę.

Dotychczas fabryki te wielkiej szkody przywozowi zapałek japońskich nie przyczyniły; przywóz z Japonii nawet wzrósł w r. 1909, i odpowiadał sumie 990,000 taelów (930,000 taelów w r. 1908). Przypisać to należy niestarannemu wykończeniu zapałek chińskich, podczas gdy zapałki japońskie są zupełnie dobre. Przywóz zapałek z Europy jest minimalny.

Przemysł superfosfotowy rozwinął się niepomiernie szybko w południowych Stanach Ameryki Północnej w ciągu ostatnich 10 lat. Za produkt surowy służą przeważnie fosforyty z Florydy, zawierające przeciętnie 65—68% $Ca_3(PO_4)_2$ i nieznaczną ilość tlenku żelaza i glinu; kwas siarkowy stosują komorowy o stężeniu 50—52° Be. Koszta produkcyi dla dobrze urządzonej fabryki, położonej w mieście portowem, przerabiającej fosforany Florydy, zdolnej produkować 500 ton tygodniowo kalkulują się na tonę w następujący sposób:

1133 funt. fosforanu surowego po 5,09 dol. za tonę	2,576	dol.
1080 funt. H_2SO_4, po 4,75 dol. za tonę	2,565	„
Robocizna	0,264	„
5/8 pensyi kontrolera	0,091	„
Motor i straty	0,232	„
Asekuracya na 60,000 dol. 1,55%	0,035	„
Opłaty od 70,000 dol., 1,25%	0,036	„
Amortyzacya do 60,000 dol., 10%	0,231	„
6% od 75,0000 dol.	0,173	„
Koszt produkcyi 1 tony	6,203	dol

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

Nowe przepisy celne. Z powodu wydania nowych przepisów o rewizyi celnej pocztowych przesyłek zagranicznych, urzędy pocztowe w Królestwie Polskiem będą wysyłały posyłki do rewizyi i oclenia do następujących komór celnych. Przesyłki z urzędów pocztowych w gub. Warszawskiej, Lubelskiej, Radomskiej, Siedleckiej, z m. Łodzi i z 3 powiatów gub. Piotrkowskiej, będą dostarczane komorze celnej w Warszawie. Przesyłki pocztowe w gub. Kieleckiej będą rewidowane na komorze w Granicy; dla gub. Łomżyńskiej, Płockiej i Suwalskiej przeznaczone będą komory w Grajewie, Mławie i Wierzbołowie. Dla części gub. Piotrkowskiej i Kaliskiej przeznaczono komory w Sosnowcu, Słupcy i Szczypiornie. Dla pow. Częstochowskiego wyznaczono komorę w Herbach.

Nowe Tow. akcyjne. Zatwierdzono ustawę akc. Tow. komisowo-handlowego w Warszawie z kapitałem zakładowym rb. 100000. Założycielami towarzystwa są kupcy chrześcijanie Zadaniem Tow. będzie wywóz zagranicę towarów i produktów miejscowych oraz import towarów zagranicznych.

W kwietniu rozpoczęło działalność tow. akc. cukrowni Lutowskiej (Zarząd w Kijowie).

W Iwanowo-Wozniesiensku rozpoczęło działalność Tow. manufaktur N. N. i J. N. Fokinów.

W Łodzi powstaje suszarnia krochmalu M. Szajera.

Instytut chemiczny. Na gruntach uniwersytetu od ul. Browarnej zbudowany będzie nowy gmach, w którym mieścić się będzie instytut chemiczny. (*Kurj. Por.*)

Zmiany taryfy celnej, Komitet taryfowy postanowił zniżyć taryfy na wywóz zapałek do Turcji i zagranicę; odrzucił natomiast prośbę Towarzystwa fabrykantów cukru o obniżenie taryfy na przewóz cukru na rynki Bliskiego Wschodu.

Bilans Tow. akc. lubelskiej fabryki portland-cementu „Firley". W r. 1911 Towarzystwo osiągnęło 114,885 rubli zysku, z którego odliczono na kapitał zapasowy 5744 rb., na umorzenia 32990 rb., na dywidendę 60000 rb., po 12 proc., na wynagrodzenie dla zarządu i urzędników 7600 rb. na ofiary 1000 rb. na podatek dochodowy 7090 rubli. Stan czynny bilansu w dniu zamknięcia rachunków wynosił 926522 rb. Stan bierny bilansu obejmował pozycye następujące: kapitał zakładowy 500000 rb., kapitał zapasowy 37008 rubli, fundusz umorzeniowy 220596 rb., kaucye 45407 rb., depozyty 552 rb., wierzyciele 8,002 rb., zysk 114885 rb.

Bilans Tow. akc. „Quebracho" fabryki ekstraktów garbarskich w Warszawie. Za rok 1911. W roku sprawozdawczym Tow. osiągnęło 106674 rb. zysku, z którego odliczono: na kapitał zapasowy 2079 rb., na umorzenia 64316 rb,, na dywidendę 40000 rb., po 4 proc. Stan czynny bilansu w dniu zamknięcia rachunków wynosił 1936103 rb, Stan bierny bilansu obejmował pozycye następujące: kapitał zakładowy 1000000 rb., kapitał zapasowy 4230 rubli, fundusz umorzeniowy 183690 rb., wierzyciele i akcepty 641501 rb., fundusz karny 8 rb., zysk 106674 rb.

Bilans Tow. akc. chemicznych i aptekarskich wyrobów dawniej „Henryk Welt" w Warszawie. Za rok 1911. Stan czynny bilansu w dniu zamknięcia rachunków wynosił 817558 rubli, w czem 24144 strat. Stan bierny bilansu obejmował pozycye następujące: kapitał zakładowy 300000 rb., kapitał zapasowy 10700 rb. Długi hypoteczne 14014 rb., wierzyciele 425821 rb., depozyty 50363 rubli, umorzenie inwentarza 15660 rubli.

Przywóz żelaza lanego. Na mocy prawa z dn. 18 maja r. ub. po raz pierwszy przywieziono do Rosji żelazo lane z zagranicy w dn. 1 lipca r. b. Od 1 lipca do 30 listopada przywieziono 5,228,054 pudów żelaza. W okresie czasu od 30 listopada do 31 grudnia r. ub. jeszcze raz pozwolono fabrykom na warunkach uprzywilejowanych przywieźć z zagranicy 766,675 pudów żelaza lanego. Od 1 lipca do 31 grudnia sprowadzoną ilość żelaża podzielono w następujący sposób: fabryki rejonu północnego i nadbaltyckiego otrzymały 1,008,678 pudów, fabryki Rosji Centralnej otrzymały 1,953,305 pudów, fabryki Królestwa Polskiego, otrzymały 1,350,992 pudy, i fabryki rejonu południowego dostały 844,500 pudów.

Przywóz przez porty baltyckie wynosił 1,724,184 pudy przez komory Królestwa Polskiego 1,279,882 pudy, przez komory celne południowe 545,501 pudów, przez Petersburg 1630,000 pudów.

Sprostowanie. W numerze poprzednim „Przeglądu chemiczno-technicznego" wkradła się pomyłka. Na str. 85 zamiast „Ochrona pod barwniki kadziowe wywabiająca równocześnie tła azowe, przez D-ra W. Dłużańskiego, winno być „przez D-ra W. Kiełbasińskiego"; w wierszu 2 u góry, zamiast wody kalcynowanej winno być sody kalcynowanej; wreszcie w wierszu 6-ym od dołu zamiast Brill-Indigo 48 winno być „Indygo brylantowe 4 B".

Redaktor i wydawca Dr. Stanisław Weil. Druk A. Thiella, Grzybowska 43.